JAEA-Technology
2006-043

ガスクロマトグラフ質量分析装置を用いた劣化溶媒中のDBP分析手法

Analysis of Dibutylphosphoric Acid (DBP) in Degraded Solvent by Utilizing Gas Chromatograph-Mass Spectrometry

今泉 浩文　伴 康俊　朝倉 俊英　森田 泰治

Hirobumi IMAIZUMI, Yasutoshi BAN, Toshihide ASAKURA and Yasuji MORITA

原子力基礎工学研究部門
湿式分離プロセス化学研究グループ

Research Group for Aqueous Separation Process Chemistry
Nuclear Science and Engineering Directorate

September 2006

Japan Atomic Energy Agency　日本原子力研究開発機構

ガスクロマトグラフ質量分析装置を用いた劣化溶媒中のＤＢＰ分析手法

日本原子力研究開発機構
原子力基礎工学研究部門燃料・材料工学ユニット
今泉　浩文※・伴　康俊・朝倉　俊英・森田　泰治

（2006 年 7 月 25 日受理）

これまで PUREX 法再処理において、発生する劣化溶媒中のリン酸ジブチル(DBP)・金属イオンを洗浄する手法として、無塩で焼却処分、電気分解が可能なシュウ酸ブチルアミンによる洗浄法の研究を実施してきた。

従来、洗浄後の有機相・水相中のリン酸ジブチル(DBP)濃度を、イオンクロマトグラフィにより分析してきたが、DBP 分析ピークが小さく、波形へのノイズの悪影響、再現性の悪さから、分析精度の信頼性低下をきたしていた。この問題を解決するべく、ガスクロマトグラフ質量分析装置(GC-MS 分析装置と称す。)を用いた分析法を検討し、TMS(テトラメチルシリル)誘導体化処理(シリル化)を施すことによって、高精度で DBP の分析を実施できることを確認した。

また、GC-MS 分析装置による分析検討の過程で、リン酸トリブチル(TBP)の実劣化溶媒中に DBP とともに含まれるリン酸モノブチル(MBP)についても、分析可能なピークとして検出されたことから、1 サンプルでの TBP 中の DBP、MBP の同時分析も可能である見通しを得た。

原子力科学研究所（駐在）：〒319-1195　茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4
※　技術開発協力員

Analysis of Dibutylphosphoric Acid (DBP) in Degraded Solvent by Utilizing Gas Chromatograph-Mass Spectrometry

Hirobumi IMAIZUMI※, Yasutoshi BAN, Toshihide ASAKURA and Yasuji MORITA

Division of Fuels and Materials Engineering
Nuclear Science and Engineering Directorate
Japan Atomic Energy Agency
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received July 25,2006)

In JAEA, a washing process of tributylphosphate (TBP) in the Purex reprocessing have been investigated by means of n-butylamine oxalate as a washing reagent, which is decomposable by incineration or electrolysis.

The concentration of the dibutylphosphoric acid (DBP) in organic and aqueous phase has been determined by an ion-chromatography. In this analytical method, however; we found out that the quantitative analysis for DBP exhibited poor reproducibility because of low sensitivity for DBP.

Here we report a new analytical method for DBP by means of a gas chromatograph-mass spectrometry (GC-MS). From our investigation, silylation of DBP was efficient to improve the sensitivity and the reproducibility of the quantitative analysis for DBP. Moreover, we found out that the silylation was effective for the analysis of monobutylphosphoric (MBP).

Keywords : Degraded Solvent, Dibutylphosphoric Acid, Monobutylphosphoric Acid,
Tributyhphoshate, GC-MS Analyzer, Silylation

※ Cooperative Staff

目　　次

Contents

1．緒　　言

原子力機構では、軽水炉燃料の高燃焼度化や使用済 MOX 燃料に対応した再処理プロセスの高度化開発の一つであるソルトフリー技術において、溶媒洗浄に伴う含塩廃棄物の発生量を抑えるために、焼却処分、電気分解が可能なブチルアミン化合物に着目し、洗浄効果の確認試験を行って来た。この洗浄剤は、従来の Na 化合物とは違い焼却処分が可能であること、及び電気分解を行うことによって CO_2、N 酸化物、及び H_2O に分解可能であること、また、ヒドラジン化合物とは異なり爆発性のアジ化水素が発生しないことを特徴とする。

これまで当グループでは、洗浄試験によって得られた有機相・水相サンプル中のリン酸ジブチル(DBP)濃度をイオンクロマトグラフィ（イオンクロと称す。）にて分析していた。しかし、イオンクロによる DBP 分析では、下記問題点が指摘されていた。

1）分析日の装置コンディションによって、分析時間に対する DBP 出現ピークがシフトするため、検量線による濃度分析が困難な場合がある。（図-1 参照）
2）DBP ピークが小さく、ピークへのノイズの悪影響があり、分析精度・再現性が悪くなる。
3）1サンプル分析後のカラム内に、若干の試料が残留するため、波形が下がりきらず分析が終了した場合、純水をサンプルとして洗浄操作を行いながら分析する必要があり、分析効率が悪い。
（図-2 参照）
4）DBP ピーク保持時間の近傍に他のピークが出現した場合は、標準添加法によりどのピークが DBP ピークかを同定し直す必要がある。

この問題を解決するため、ガスクロマトグラフ質量分析装置（GC-MS 分析装置と称す。）を用いた DBP 分析について検討した。本報告では、GC-MS 分析装置を用いて DBP 分析を行うにあたり、DBP 試薬で調整したサンプルを使い、最適な DBP 分析手法を確立した過程とその結果を示す。また、イオンクロでは成し得なかった1サンプル分析時にリン酸トリブチル（TBP）中の DBP、リン酸モノブチル(MBP)の２成分同時分析も可能となる分析手法も合わせて示す。

２． 装置概要

GC-MS 分析装置の概要を以下に示す。これまでのイオンクロによる分析に比べ、MS スペクトルによる質量数を限定した、精度の高い目的成分の分析が可能となる。

２．１　装置仕様

１）装置名：ガスクロマトグラフ質量分析装置（GC-MS 分析装置）オートサンプラ付
２）型式：GCMS-QP2010　島津製作所製（付録 写真-付１参照）
３）電源：（GC 部）AC 単相 100V　1800VA　（MS 部）AC 単相 100V　1000VA
４）設置環境：温度；18℃～28℃で一定、湿度；40～70％RH
５）カラム仕様：無極性カラム（ヒューレットパッカード社製；HP-1　30m×0.25mmOD×0.25μmID　一定温度分析条件：-60℃～325℃、昇温温度分析条件：300℃　MAX）
６）特徴：オートサンプラにより 12 サンプルまで分析可能
　　スキャンスピード：10000μ/sec（シングルスキャン）
　　キャリアガス：高純度ヘリウムガス（99.9999％以上、47L、11.76MPa）
７）その他：詳細な装置仕様については、付録を参照のこと。

２．２　分析用サンプル仕様

１）GC-MS 分析装置用バイアルビン（4ml）2 本：１本がシリンジ洗浄用；約 3ml 充填
　　１本が洗浄廃液受け用；空
２）GC-MS 分析装置用バイアルビン（1.5ml）12 本：全てサンプル用；約 1ml 充填
（別添　写真-付３参照）

２．３　装置操作手順

GC-MS 分析装置の操作手順については、付録「GC-MS 分析装置の操作手順」を参照のこと。

３．試　　薬

今回の検討にあたり、使用した試薬を下記に示す。試薬は、特に精製することなくそのまま使用した。

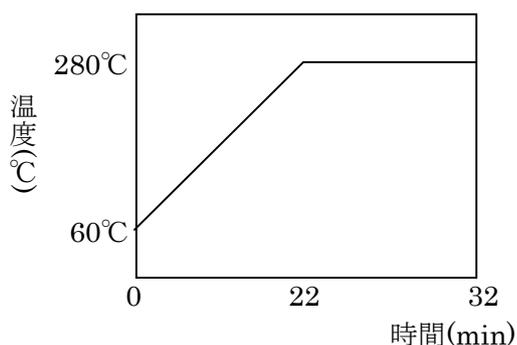
１）TBP　：特級試薬　純度；97%　和光純薬工業㈱
２）DBP　：純度；95%以上　東京化成工業㈱
３）DBP・MBP　MIX　：混合比率(重量比)；DBP：MBP＝6：4　東京化成工業㈱
４）n-ドデカン(nDD)　：特級試薬　純度；99%　和光純薬工業㈱
５）ヘキサン：特級試薬　純度；96%　小宗化学薬品工業㈱
６）N,O-ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド(BSTFA)　：純度；99%　ALDRICH

４． 分析法検討結果

GC-MS 分析装置を用いた分析作業には、採取した有機相サンプルをそのまま分析できるというメリットがある。今回の DBP 分析では、初めに 30%TBP/n-ドデカン(nDD)及び nDD 溶液中に DBP 及び MBP を添加したサンプルを用いて分析方法を検討した。

４．１ 分析条件

分析にあたっては、GC 部、MS 部の分析条件を下記のように設定した。この設定は、DBP 分析を実施する場合のメソッドとして装置メーカが推奨している設定である。

(GC 部)
（１）カラム：Rtx-1MS 30m×0.25mmφ 0.25μm df
（２）カラム温度：60℃―10℃/10 分―280℃（10 分）

（３）気化室温度：280℃
（４）溶媒溶出時間：4.5 分
（５）キャリアガス制御：線速度一定モード（He：45.0cm/秒）
（６）注入法：スプリット
（７）スプリット比： 1：100
（８）注入量：１μl
(MS 部)
（１）イオン化法：EI 法
（２）IF 温度：280℃
（３）イオン源温度：230℃
（４）測定モード：スキャン
（５）測定質量数：m/ｚ＝45～500
（６）検出器電圧：1.2ｋV
（７）インターバル：0.5 秒

４．２　DBP ピーク確認

GC-MS 分析装置により、サンプル中の DBP がどのような GC 分析波形として検出され、MS スペクトル範囲はどのような範囲となるか把握した。

１）分析サンプル

分析を実施するサンプルは、実劣化溶媒の成分を考慮し下記の２サンプルとして、調整を行った。

・30％TBP/nDD-[DBP+MBP]（DBP と MBP の和が 100ppm）
・[DBP+MBP]/nDD（DBP と MBP の和が 1000ppm）

２）分析結果

無極性カラムで DBP を分析した場合は、GC のピーク波形の MS スペクトル成分は、質量数、99、57、125 の順となる。

分析の結果、30％TBP/nDD-[DBP+MBP]（100ppm）では、約 6.6 分過ぎに nDD の大きなピークが出現し、その後 10.5 分に DBP ピークが出現し、11.9 分に TBP の大きなピークが出現した。MBP のピークは確認されなかった。一方、[DBP+MBP]/nDD（1000ppm）でも約 6.6 分過ぎに nDD の大きなピークが出現し、その後 10.5 分に DBP ピークが出現した。MBP ピークは確認できなかった。30％TBP/nDD-[DBP+MBP]における DBP ピークは、[DBP+MBP]/nDD におけるピークに対して、添加量に比例して 10 倍であった。しかし、今後の定量分析を考えた場合、数 ppm 程度の含有量では、ノイズレベルのピークとなってしまい分析精度の低下を招く可能性がある。

図-3 に、30％TBP/nDD-[DBP+MBP]（100ppm）の DBP 検出波形と MS スペクトルを、図-4 に[DBP+MBP]（1000ppm）（nDD 希釈）の DBP 検出波形と MS スペクトルを示す。

４．３　TMS 誘導体化処理

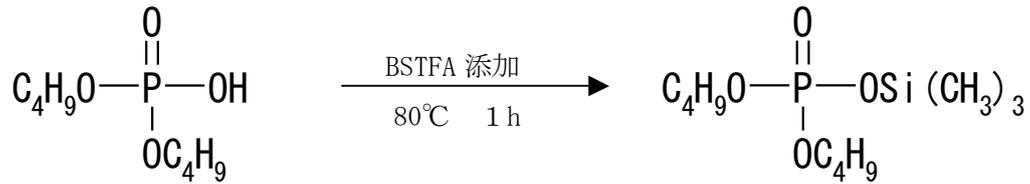
４．２項で示したように、模擬劣化溶媒中に含まれる DBP を GC-MS 分析装置で分析した場合、DBP ピーク波形は微小な波形であり、分析上必要な数 ppm オーダーでの定量には困難であることが判明した。

この問題を解決するために、GC 分析で広く用いられているトリメチルシリル（TMS）誘導体化処理[1)]（シリル化）を実施し、揮発性を上げるとともに、熱的安定性と化学安定性を増大させ、分析中の DBP ピーク波形を鋭敏化し、定量化し易くする方策をとった。

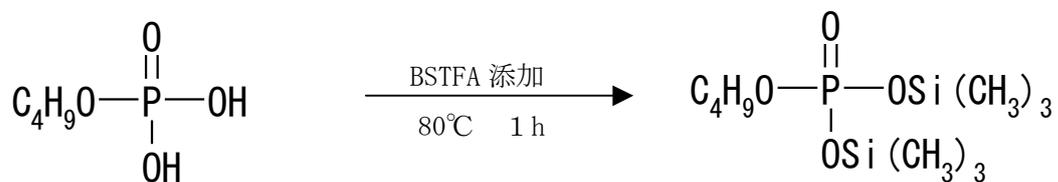
１）シリル化の原理

BSTFA 試薬を用いた DBP のシリル化反応は、次のように表される。

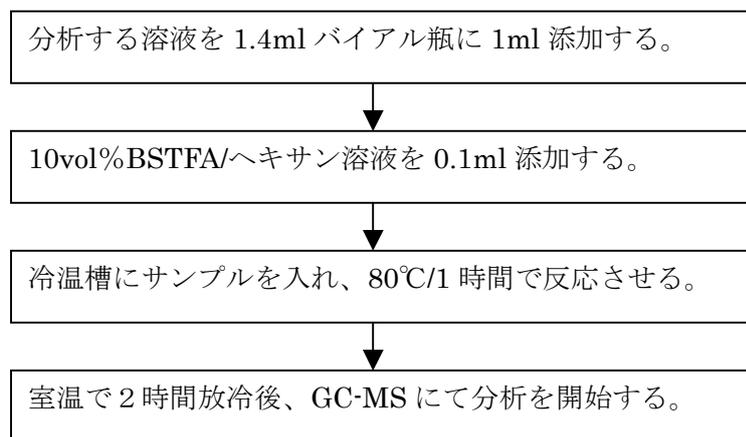
DBP : $[CH_3(CH_2)_3O]_2P(O)OH$

$$C_4H_9O-P(=O)(OC_4H_9)-OH \xrightarrow[80℃\quad 1\,h]{\text{BSTFA 添加}} C_4H_9O-P(=O)(OC_4H_9)-OSi(CH_3)_3$$

また、DBP の劣化物として出現する MBP については

MBP : $[CH_3(CH_2)_3O]P(O)(OH)_2$

$$C_4H_9O-P(=O)(OH)-OH \xrightarrow[80℃\quad 1\,h]{\text{BSTFA 添加}} C_4H_9O-P(=O)(OSi(CH_3)_3)-OSi(CH_3)_3$$

上記反応に示すように、シリル化とは DBP、MBP の OH 基を、BSTFA を用いてトリメチルシリル基で置換し、これにより DBP の感度、ピーク形状、再現性の向上を図るものである。

2）シリル化の手順

通常分析サンプルのシリル化を行うには、下記方法で実施する。

上記のようにシリル化反応後には、室温にて２時間以上放置し、シリル化反応が落ち着いた段階で分析を開始することが適当である。

４．４　シリル化した DBP ピーク確認

シリル化を実施したサンプルを分析し、シリル化していないサンプルとシリル化したサンプルでは、出現波形にどの程度の違いがあるか確認した。また、分析波形の再現性についても確認を行うために、1 サンプルに対し複数回分析した。BSTFA を用いたシリル化では、処理後のサンプル変質が早いため調整から分析までを 1 日で実施することが一般的である。本検討では調整後 24ｈ以内に分析するとともに、1 日以上時間が経過した場合についても検討した。

１）分析サンプル

分析するサンプルは、4．2 項同様とし、このサンプルにシリル化したサンプルの分析を行った。

・30%TBP/nDD-[DBP+MBP]（DBP と MBP の和が 100ppm）
・[DBP+MBP]/nDD（DBP と MBP の和が 1000ppm）

２）分析結果

ａ）シリル化後 1 日(24ｈ)以内での試料の分析結果

シリル化することにより、DBP の出現波形が顕著となり定量に適したピークとなった。また、これまで見られなかった MBP ピークも検出することが可能となった。シリル化を行った場合の、DBP の GC ピーク波形の MS スペクトル成分は、質量数、155、171、227 の順となり、MBP の GC ピーク波形の MS スペクトル成分は、質量数、211、243、227 の順となる。

30%TBP/nDD-[DBP+MBP]（100ppm）では、シリル化を実施していないサンプルと同様に、約 6.6 分過ぎに nDD の巨大ピークが出現し、その後約 9.1 分に MBP ピーク、約 10.5 分に DBP ピークが出現し、約 11.9 分に TBP の巨大ピークが出現した。一方、[DBP+MBP]/nDD（1000ppm）でも、約 6.6 分過ぎに nDD の巨大ピークが出現し、その後約 9.1 分に MBP ピーク、約 10.5 分に DBP ピークが出現した。

このことから、GC-MS 分析装置によるシリル化したサンプルの DBP 分析は、特に問題なく可能であることが分かった。また、1 サンプル 4 回の分析結果からも、それぞれの検出波形は同一であり、再現性のある分析が可能であることが分かった。

図-5～6 に 30%TBP/nDD-[DBP+MBP]（100ppm）のシリル化後の DBP、MBP の検出波形と MS スペクトルを、図-7～8 に[DBP+MBP]/nDD（1000ppm）のシリル化後の DBP、MBP の検出波形と MS スペクトルを示す。以上のように、DBP と MBP は明確に分かれて検出されることから同時分析も可能である。

上記結果を纏めたものを、表-1 に示す。

ｂ）シリル化後 4 日を経た試料の分析結果

BSTFA を用いたシリル化処理では、処理後のサンプル変質が早いため調整から分析までを 1 日で実施することが一般的であるが、1 日以上時間が経ってしまった場合、分析波形がどのように変化するか、シリル化後 4 日経過した同一サンプルを用いて確認を行った。

図-9～10 に 30%TBP/nDD-[DBP+MBP]（100ppm）のシリル化処理後の１日目と４日目を比較した DBP、MBP の検出波形と MS スペクトルを、図-11～12 に[DBP+MBP]/nDD（1000ppm）のシリル化処理後の１日目と４日目を比較した DBP、MBP の検出波形と MS スペクトルを示す。

図に示されているとおり、４日経過したサンプルの波形は、１日目の波形と比較すると、DBP、MBP 共、全体的に出現時間が約 0.03 分程早まり、ピーク面積も約 1.1 倍に増加した。但し、DBP－MBP 間の保持時間は、約 1.4 分と変わらなかった。よって、サンプル調整後から１日以内で検量線の設定からサンプル分析まで行うのが好ましいが、変質状況が予め把握できていれば、数日経過したサンプルでも分析に耐えうる可能性はある。

４．５　定量化分析

４．４項で、DBP のピーク同定が可能であることが確認できたことから、DBP 標準試薬を用いて検量線を作成し、DBP の定量分析を実施した。

１）検量線作成用サンプル

下記の７種類のスタンダードサンプルで定量分析用の検量線を作成した。

・DBP(0、5、10、20、50、100、200ppm)/nDD（シリル化済）

２）分析結果

図-13 に検量線を示す。本検量線は、直線(一次式)による検量線では測定点を十分に再現できないため、２次式による検量線とした。

この検量線をもとに、上記同一サンプルを日を変えて調整し、合計７回のスタンダード分析を行った。各回の分析で得られた検量線により、各スタンダードの濃度を求めた結果を表-2 に示す。

分析の結果、nDD 単独(DBP 0ppm)で分析したサンプルにも DBP 出現時間で微細なピークが現れてしまい、見掛け上 DBP を含有している結果となった。また、その日のスタンダード調整後、すぐに分析を開始した結果と、一定時間経過後同一サンプルを分析した結果とでは、一定時間経過後のサンプルのほうが全体的に出現時間が早まり、ピーク面積が増大する傾向が見られた。

これらの誤差を少しでも少なくする方法として、検量線を設定する段階でスタンダードピークを TIC（トータルイオンクロマト）単独のピーク認識としたシングル検量線から、3 種類の質量数のピーク比を加味したマルチ検量線方式に変更した。その結果、0ppm での分析結果が検出限界以下の N.D.(ノーデータ)となり、それぞれの濃度での分析の安定性も向上した。図-14 にマルチ検量線の設定状況を、表-3 にマルチ検量線に設定変更した分析結果を示す。

以上の分析結果から、GC-MS 分析装置を用いたシリル化後の DBP 分析法としては、分析誤差が約５％以内で計測可能な 10～100ppm 程度までの検量線設定とし、分析サンプル中の DBP もこの範囲になるよう希釈してから分析を行うことが適当である。

４．６　TBP/nDD 溶液におけるシリル化の有無における TBP、DBP の検出

TBP の濃度を変えたサンプルを、シリル化を施したもとの施さないものに分け、TBP、DBP 検出状況を確認した。

１）分析サンプル

分析を実施する溶液は、TBP 試薬と nDD を用いて作成した下記４種類とし、シリル化処理を施したものと施さないものを用意した。DBP は添加していない。

・10%TBP/nDD
・30%TBP/nDD
・50%TBP/nDD
・100%TBP

２）分析結果

調整したサンプルの分析結果を表-4、30%TBP/nDD でのシリル化有無の違いによる検出波形比較を図-15 に示す。

DBP の定量分析では、４．５項で設定したマルチ検量線を使い、それぞれのサンプルの DBP 濃度を分析した。その結果、シリル化したサンプルでは、全てのサンプルに DBP が検出され TBP 試薬中の不純物 DBP の含有量が計測できた。使用した TBP は純度 97%であり、不純物 3%全てが DBP であった場合は、30,000ppm であるが、100%TBP 中のシリル化したサンプル中に検出された DBP は 122.3ppm であった。

シリル化していないサンプルでは、50%TBP においてのみ DBP が 1ppm 程度として検出されたものの、全体的に DBP は検出されなかった。これは、サンプル中に DBP が存在していても、シリル化していない DBP はエレクトロインパクト(EI) によって質量数 99 の MS スペクトルとして検出され、かつ出現時間も違うことから、シリル化を考慮した検量線上には認識されなかったと考えられる。

各 TBP 濃度でのシリル化処理の有無に対する TBP ピークの出現時間の違いは見られなかった。但し TBP ピーク波形がピークオーバとなりピーク面積の把握はできなかった。

４．７　TBP 濃度の違いによる DBP 分析精度の確認

今後の DBP 分析を行って行く上で、TBP 濃度が DBP 分析に影響を及ぼすかどうかを確認する必要がある。このため、DBP 濃度、及び TBP 濃度を変えた場合での DBP 分析結果を比較し、TBP 含有量が DBP 分析に与える影響を調査した。

１）分析サンプル

分析するサンプルは、TBP 試薬と nDD を用いてシリル化した次のサンプルとした。

・10%TBP/nDD-DBP（DBP 濃度を 1ppm 5ppm 10ppm 20ppm 50ppm に調整）：５種類
・30%TBP/nDD-DBP（DBP 濃度を 1ppm 5ppm 10ppm 20ppm 50ppm に調整）：５種類
・50%TBP/nDD-DBP（DBP 濃度を 1ppm 5ppm 10ppm 20ppm 50ppm に調整）：５種類

２）分析結果

調整したサンプルの分析結果を表-5、30%TBP/nDD-5ppm(1 日目)DBP の検出波形と MS スペクトルを図-16 に、表-5 をグラフ化したものを図-17 に示す。

本分析で用いた検量線は、４．５項の DBP/nDD によるスタンダード分析を実施し作成した検量線としマルチ検量線による２次式、原点通過の線とした。分析は、サンプル数が多いため２日に分けて分析を行い、30%TBP/nDD の各サンプルについては再現性を確認するために、両日とも分析を行った。さらに、10ppm のみ再現性を確認するために数回分析を実施した。

図-17 から各 TBP 濃度に対する DBP の分析値は、TBP 試薬中に含まれる DBP 濃度分が DBP スタンダードにほぼかさ上げされたグラフとなっており、各 TBP 濃度に対する分析値は、どのプロットもほぼ平行の関係であった。TBP 試薬中に含まれる DBP による分析値増加分は、表-4 に示した結果と比較して大きいが､サンプル調整日､分析日の違いによる変動の範囲内と考えられる。

以上の結果からは、DBP の分析値に対する使用した TBP の影響は直接に明確にはできないが、図-17 において、DBP 分析値のプロットが TBP 濃度の違いに応じて平行関係になったことから、実質的に影響ないといえよう。TBP 濃度増加により DBP 分析値が増加したのは、TBP 中に不純物として含まれる DBP によるためであり、TBP を含むスタンダードを用いる場合には、TBP を十分に精製する必要がある。

5．まとめ

これまで、劣化溶媒中の DBP、MBP を分析する場合、分析サンプルの直接分析ではイオンクロ及び GC-MS 分析装置では定量分析に難があった。特に GC-MS 分析装置を用いて、劣化溶媒中の DBP、MBP を分析する場合、未調整の溶媒サンプルでは、DBP、MBP 共分析ピークが小さく、定量分析には適していなかった。

この問題点に対し、分析手法の調査を実施した結果、DBP、MBP のシリル化が有効であり、シリル化を行った場合、分析ピークの鋭敏化が図れ、DBP のみならず MBP の同時定量分析が可能になることが分かった。

この結果をもとに、シリル化を行った試薬を用いての分析を行い、最適分析条件を決定した。分析時の検量線は、2 次式を用いるべきであり、3 種類の質量数のピーク比を加味したマルチ検量線方式を採用すべきである。シリル化後は、サンプルの変質があるため 24h 以内に分析することが好ましい。DBP 濃度は 10～100ppm が適当である。本分析条件で DBP の分析を実施した場合分析精度は装置コンディションが良好であれば約 5%であり、一般的な成分分析を行う上での 10%を満足した。一連の DBP 分析で、TBP、DBP、MBP のピークと MS スペクトルが同時計測でき、再現性のあることが確認できた。また TBP 溶媒中の DBP、MBP の同時分析も可能であることが示された。

今回の分析では、DBP を加えない TBP/nDD の分析も行い、TBP 中の不純物 DBP も定量した。TBP 中の不純物 DBP を定量したところ、DBP 分析における TBP の影響は特に見出されなかったものの、TBP 中の不純物 DBP についの考慮が必要であることが分かった。

謝　　辞

本研究の実施にあたっては､湿式分離プロセス化学研究グループのグループ員の方々から種々のご協力を頂きました。

また、本報告書の作成にあたり、アクチノイド分離化学研究グループの渡邊雅之副主任研究員に非常に有益な助言を頂きました。ここに深く感謝の意を表します。

参考文献

1）K.Blau J.Halket 中村洋 監訳「分離分析のための誘導体化ハンドブック」丸善（1996.2）

表-1　シリル化をした DBP ピーク確認

ピーク波形確認結果	確認内容
DBP ピーク	約 10.52 分に出現、再現性あり
MBP ピーク	約 9.07 分に出現、再現性あり
TBP ピーク	約 11.9 分に出現、再現性あり(巨大ピークでフィラメント OFF)
nDD ピーク	約 6.6 分に出現、再現性あり(巨大ピークでフィラメント OFF)
リテンションタイム	約 1.4 分(DBP－MBP 間)
DBP MS スペクトル	質量数出現順位：1 位；155，2 位；171，3 位；227
MBP MS スペクトル	質量数出現順位：1 位；211，2 位；243，3 位；133

表-2　スタンダード調整試薬の分析結果（シングル検量線設定）

	DBP スタンダード濃度						
	0ppm	5ppm	10ppm	20ppm	50ppm	100ppm	200ppm
1 回目	2.8ppm	5.4ppm	8.1ppm	16.4ppm	44.8ppm	—	—
2 回目	2.7ppm	5.2ppm	7.7ppm	13.2ppm	43.6ppm	97.8ppm	205.5ppm
3 回目	2.7ppm	4.3ppm	6.6ppm	13.5ppm	37.8ppm	97.6ppm	193.8ppm
4 回目	0.1ppm	4.0ppm	8.5ppm	19.8ppm	54.1ppm	101.9ppm	—
5 回目	4ppm	4.6ppm	7.6ppm	16.7ppm	52.4ppm	99.6ppm	—
6 回目	—	6.3ppm	9.4ppm	17.4ppm	46.7ppm	107ppm	—
7 回目	—	1.5ppm	6.2ppm	18.2ppm	52.1ppm	99.7ppm	—

＊１～４回目までは、それぞれの濃度で３回分析し、その平均値を記載。

表-3　スタンダード調整試薬の分析結果（マルチ検量線設定）

	DBP スタンダード濃度						
	0ppm	5ppm	10ppm	20ppm	50ppm	100ppm	200ppm
1 回目	4.2ppm	6.6ppm	9.3ppm	17.3ppm	40.9ppm	—	—
2 回目	N.D.	5.5ppm	8.5ppm	14.2ppm	43.5ppm	97.7ppm	206.0ppm
3 回目	N.D.	4.2ppm	6.4ppm	13.4ppm	37.6ppm	97.2ppm	193.3ppm
4 回目	N.D.	4.0ppm	9.0ppm	19.0ppm	45.4ppm	97.2ppm	—
5 回目	N.D.	6.1ppm	8.2ppm	15.2ppm	47.5ppm	102.3ppm	—
6 回目	—	4.9ppm	9.1ppm	19.3ppm	51.6ppm	103.2ppm	—
7 回目	—	5.3ppm	9.5ppm	20.2ppm	50.0ppm	103.3ppm	—

＊１～４回目までは、それぞれの濃度で３回分析し、その平均値を記載。

表-4　TBP 試薬に対するシリル化の有無における TBP、DBP 検出状況

	TBP ピーク出現時間	DBP 検出結果	
		シリル化無	シリル化有
10%TBP/nDD	シリル化有無変化無	N.D.	4.0ppm
30%TBP/nDD	シリル化有無変化無	N.D.	38.5ppm
50%TBP/nDD	シリル化有無変化無	1.0ppm	52.0ppm
100%TBP	シリル化有無変化無	N.D.	122.3ppm

表-5　TBP の濃度の違いによる DBP 分析精度の確認

TBP 濃度	添加した DBP の濃度					備考	
	1ppm	5ppm	10ppm	20ppm	50ppm		
10%TBP/nDD	9.2ppm	13.1ppm	14.6ppm	24.8ppm	52.3ppm		1 日目
30%TBP/nDD	50.0ppm	53.0ppm	59.4ppm 63.6ppm 53.1ppm	69.0ppm	98.9ppm		1 日目
	51.7ppm	52.5ppm	53.8ppm 57.6ppm 43.0ppm	61.8ppm	93.1ppm		2 日目
50%TBP/nDD	60.6ppm	61.0ppm	63.5ppm	72.9ppm	98.6ppm		2 日目

図-1 イオンクロによるDBP検出ピークの例
（ミキサーセトラを用いたホット試験での各セトラ部の有機相中DBP濃度）

図-2 イオンクロによる DBP 分析時の波形挙動の例
（NaOH 希釈での DBP 分析時のバックグランド状況）

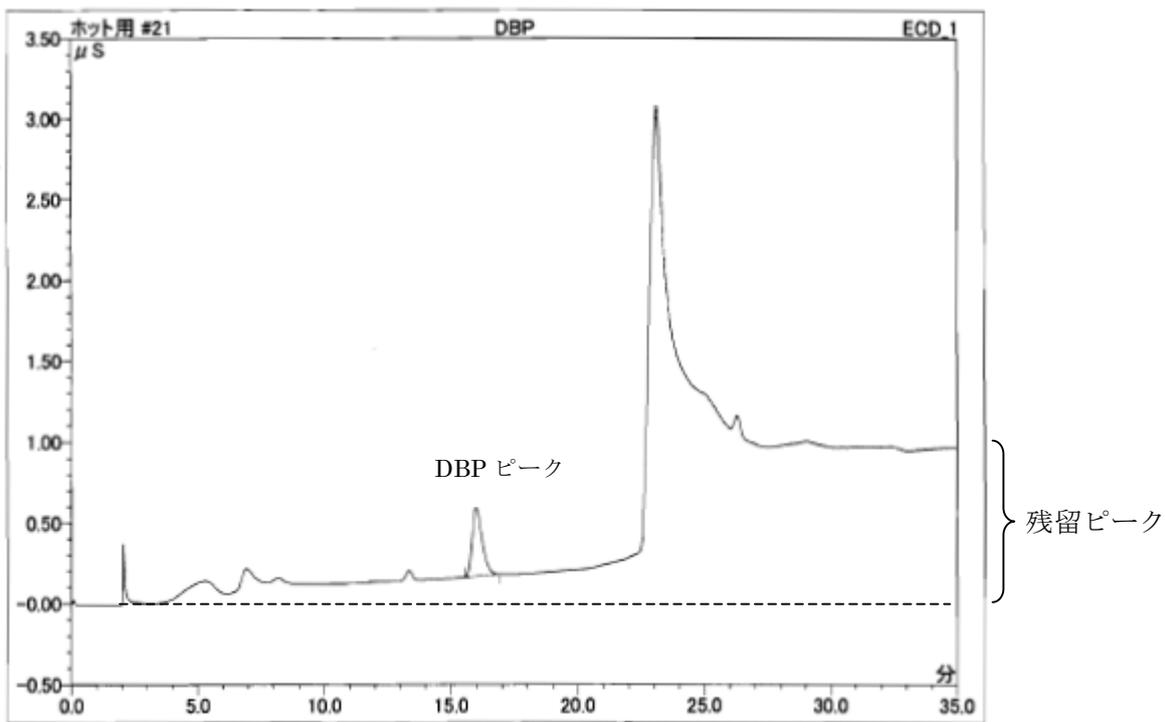
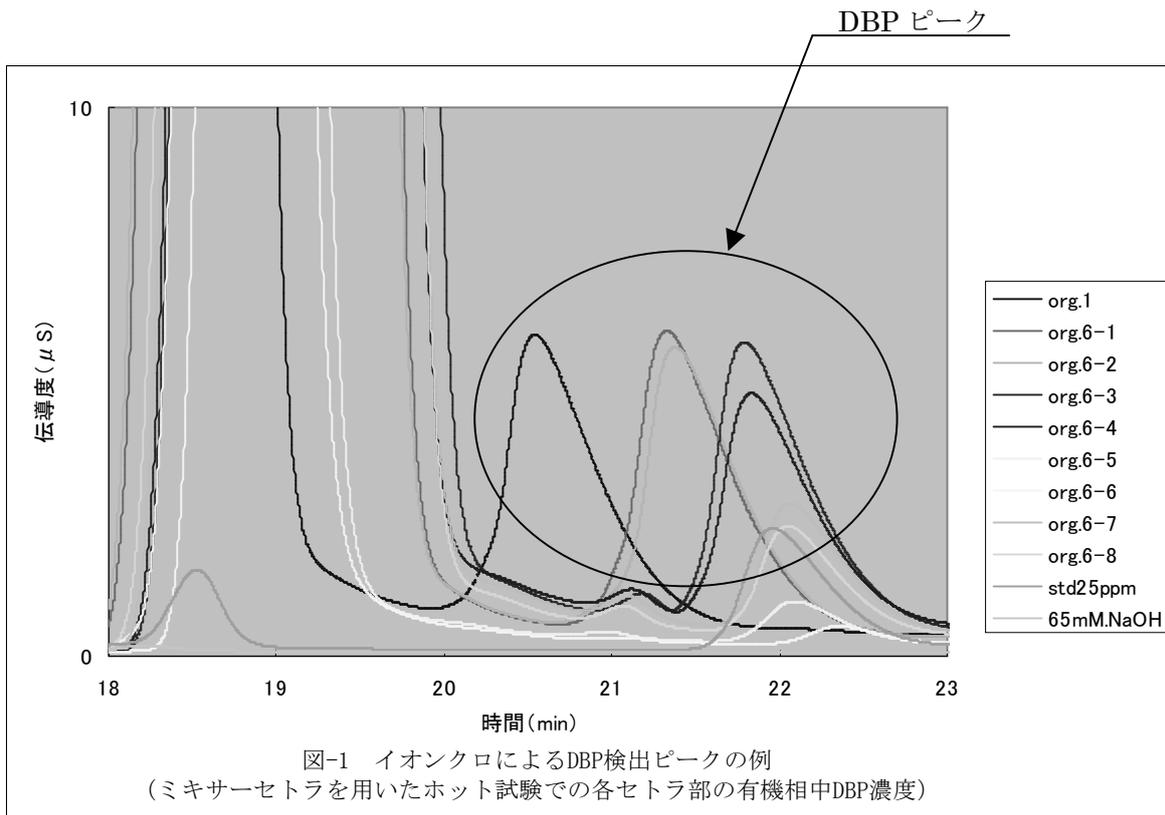
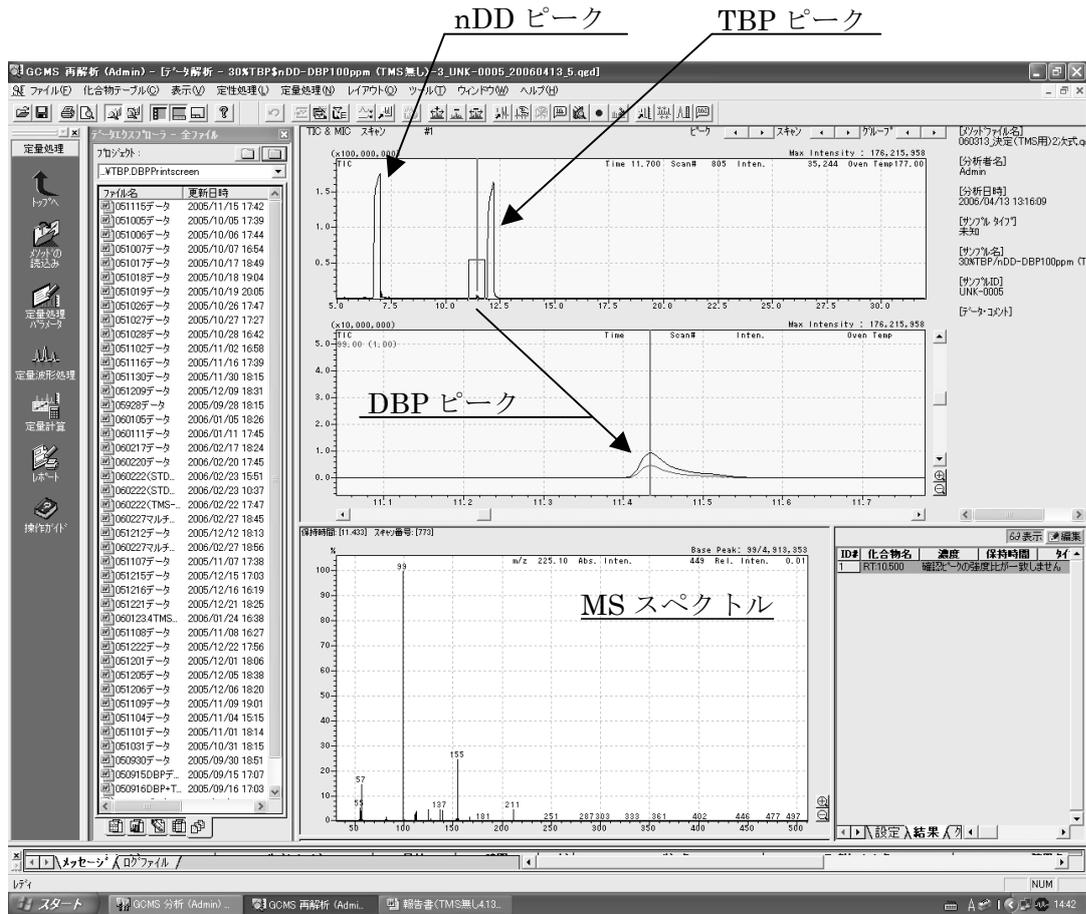



図-3　30%TBP/nDD-[DBP+MBP]（100ppm）の DBP 検出波形と MS スペクトル

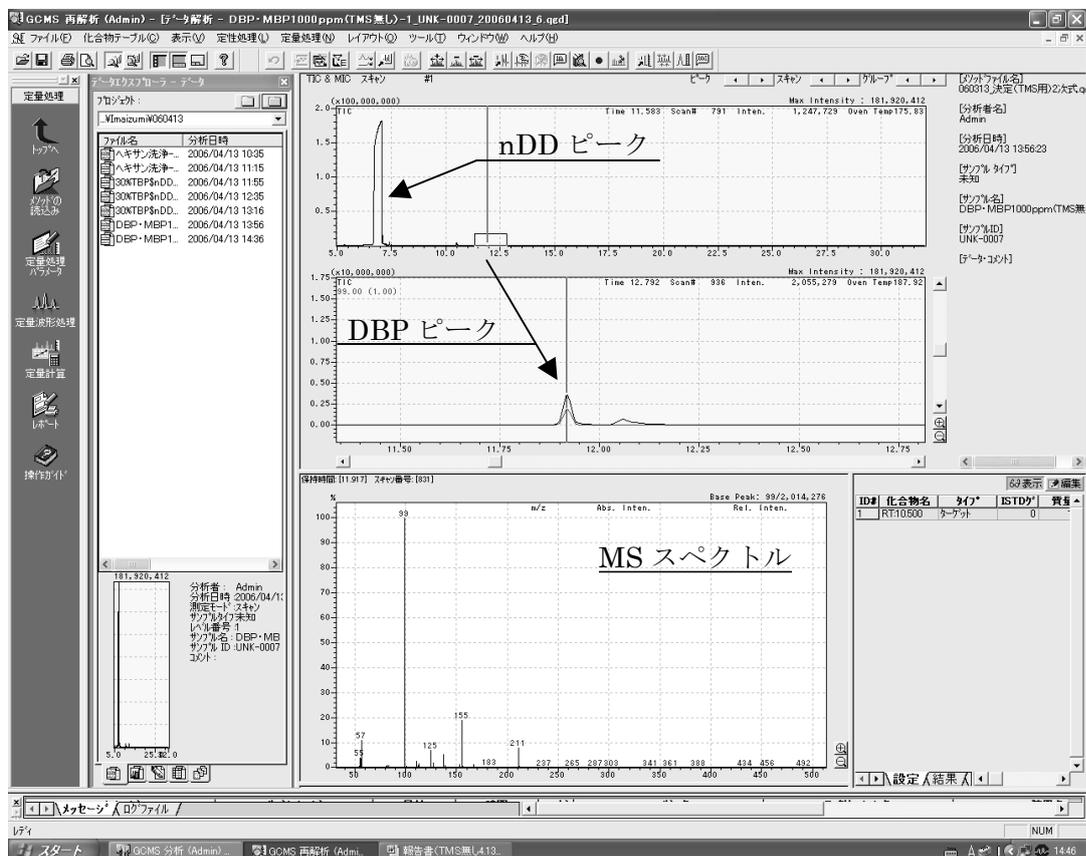



図-4　[DBP+MBP]（1000ppm）（nDD 希釈）の DBP 検出波形と MS スペクトル

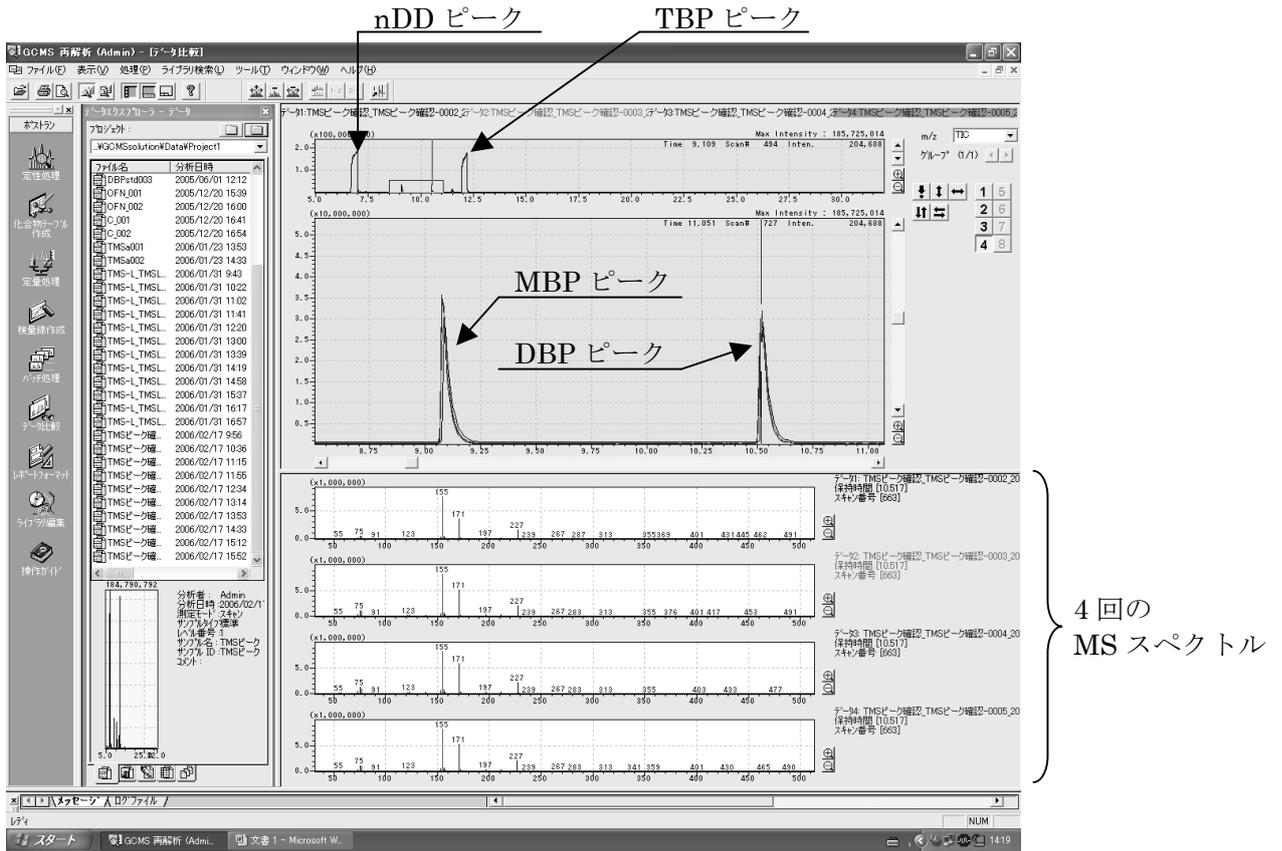



図-5　30%TBP/nDD-[DBP+MBP](100ppm)のシリル化後の
DBP の検出波形と MS スペクトル

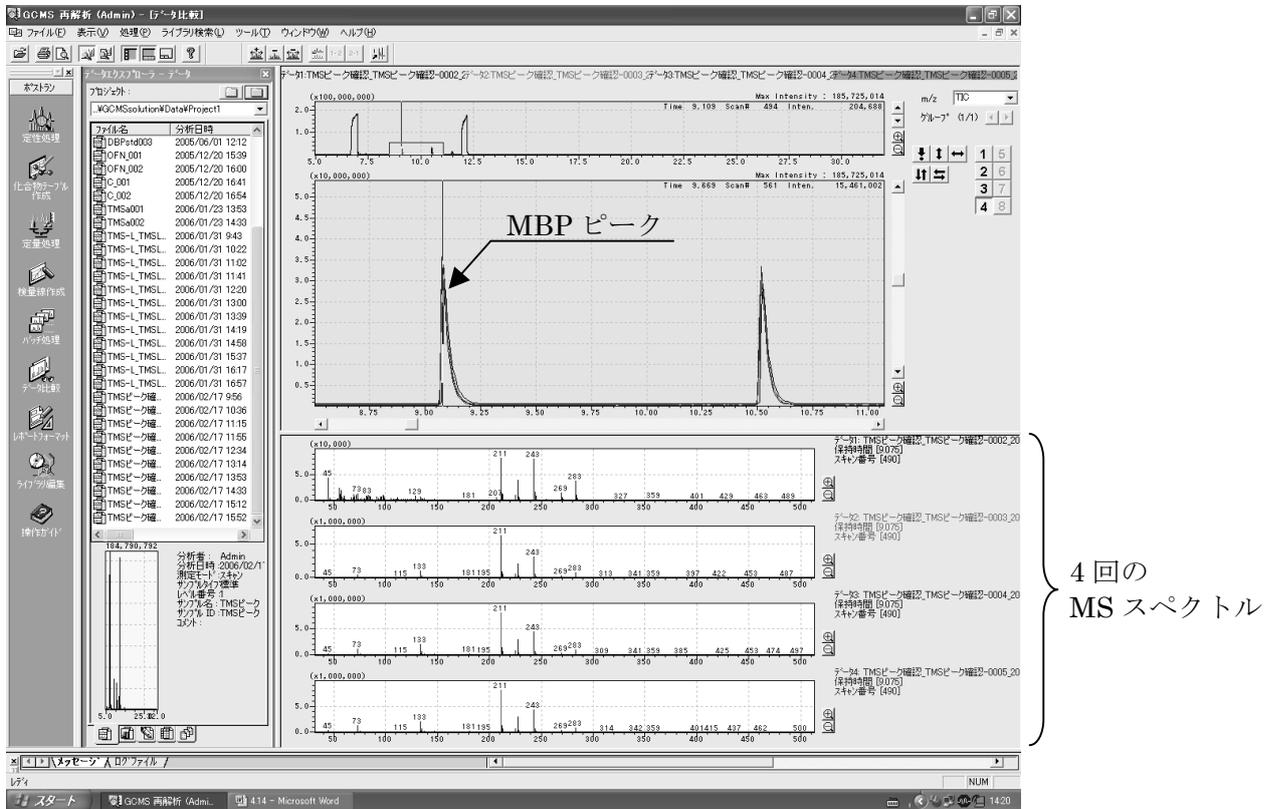



図-6　30%TBP/nDD-[DBP+MBP](100ppm)のシリル化後の
MBP の検出波形と MS スペクトル

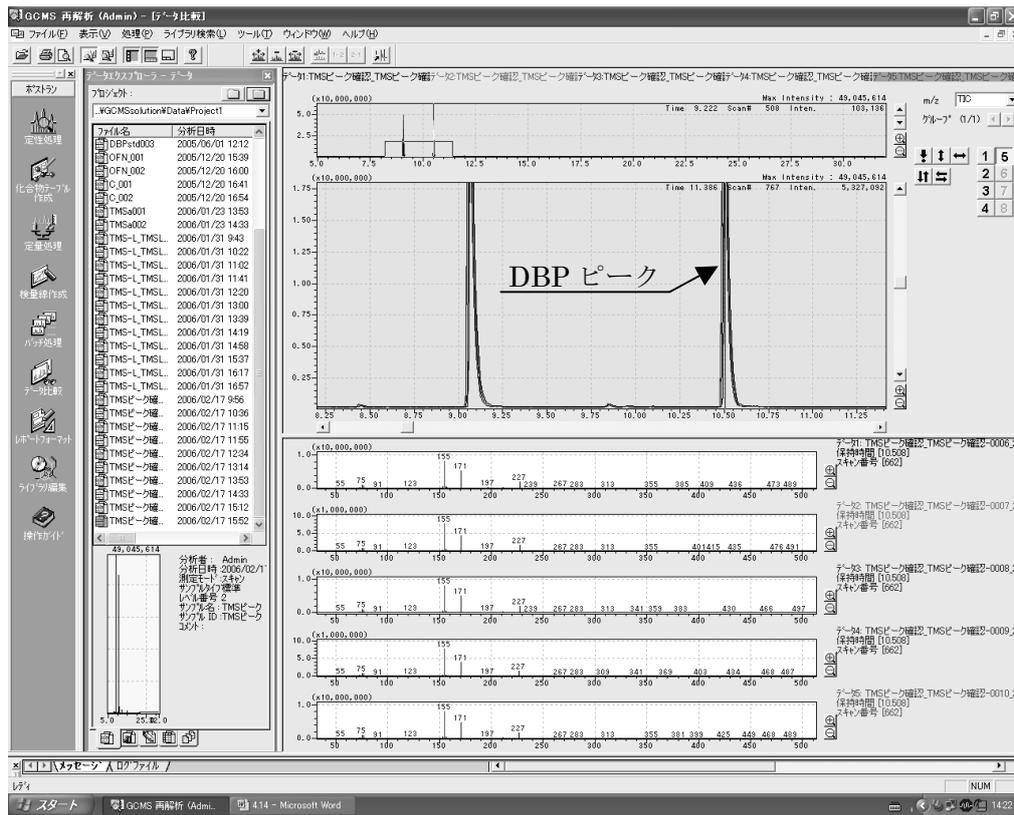



図-7　[DBP+MBP](1000ppm)のシリル化後の DBP の検出波形と MS スペクトル

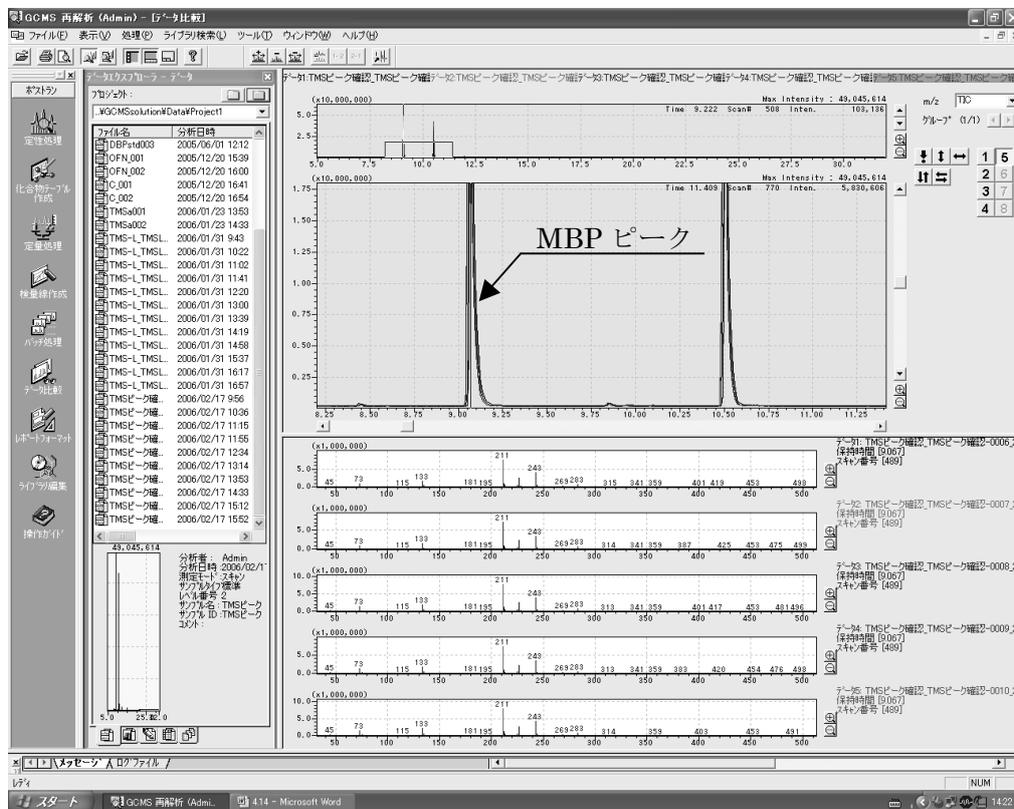



図-8　[DBP+MBP](1000ppm)のシリル化後の MBP の検出波形と MS スペクトル

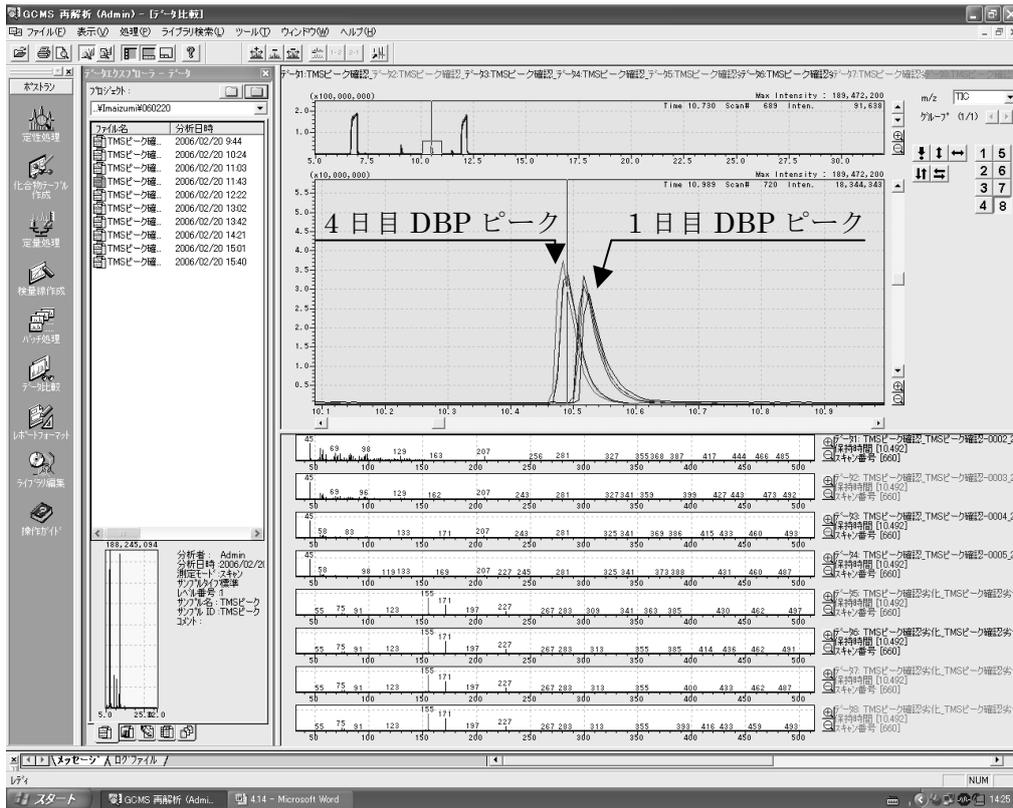



図-9　30%TBP/nDD-[DBP+MBP](100ppm)のシリル化後の
1 日目と 4 日目を比較した DBP の検出波形と MS スペクトル

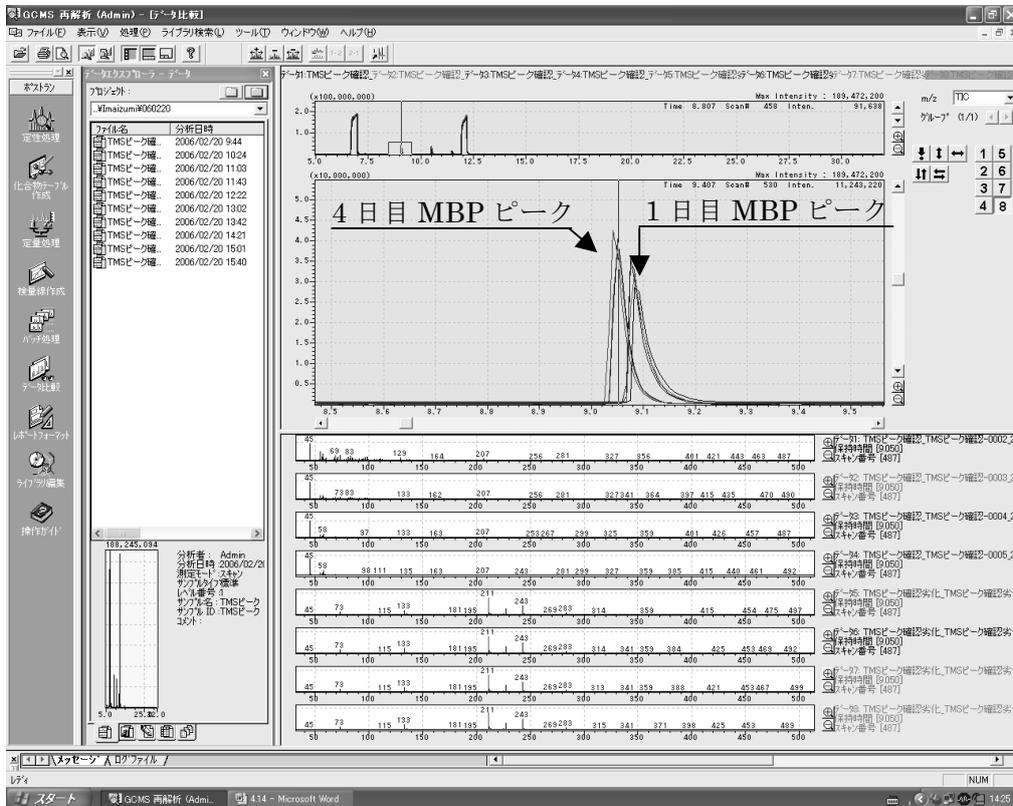



図-10　30%TBP/nDD-[DBP+MBP](100ppm)のシリル化後の
1 日目と 4 日目を比較した MBP の検出波形と MS スペクトル

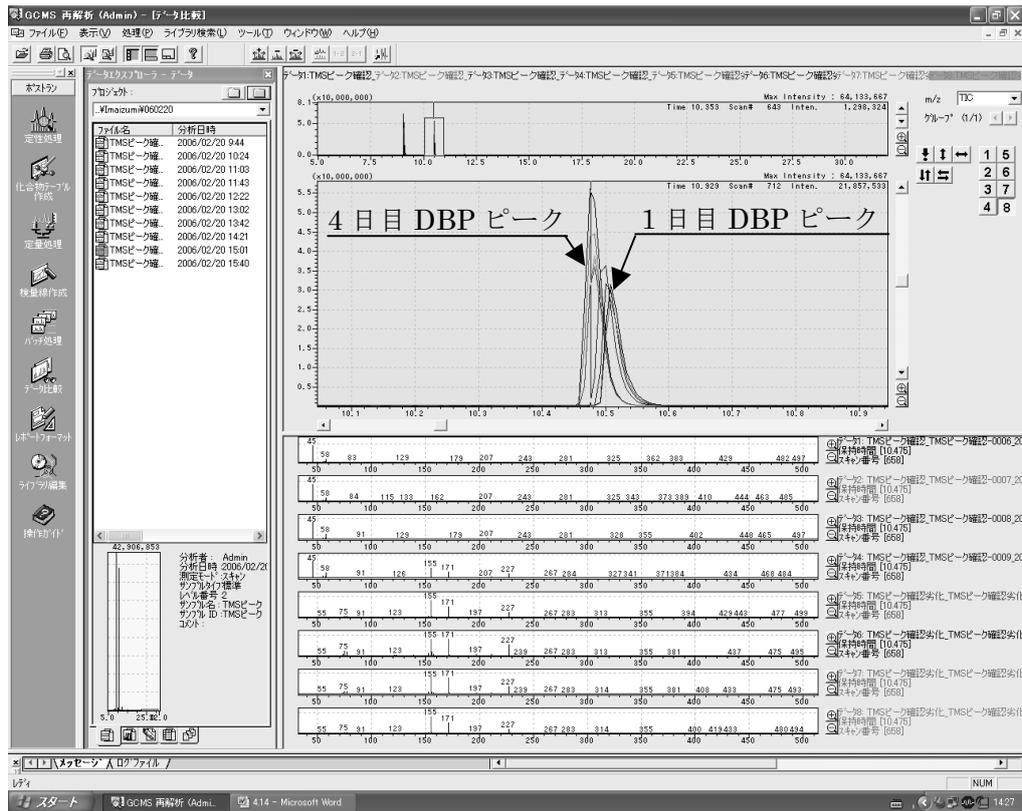



図-11　[DBP+MBP](1000ppm)のシリル化後の 1 日目と 4 日目を比較した DBP の検出波形と MS スペクトル

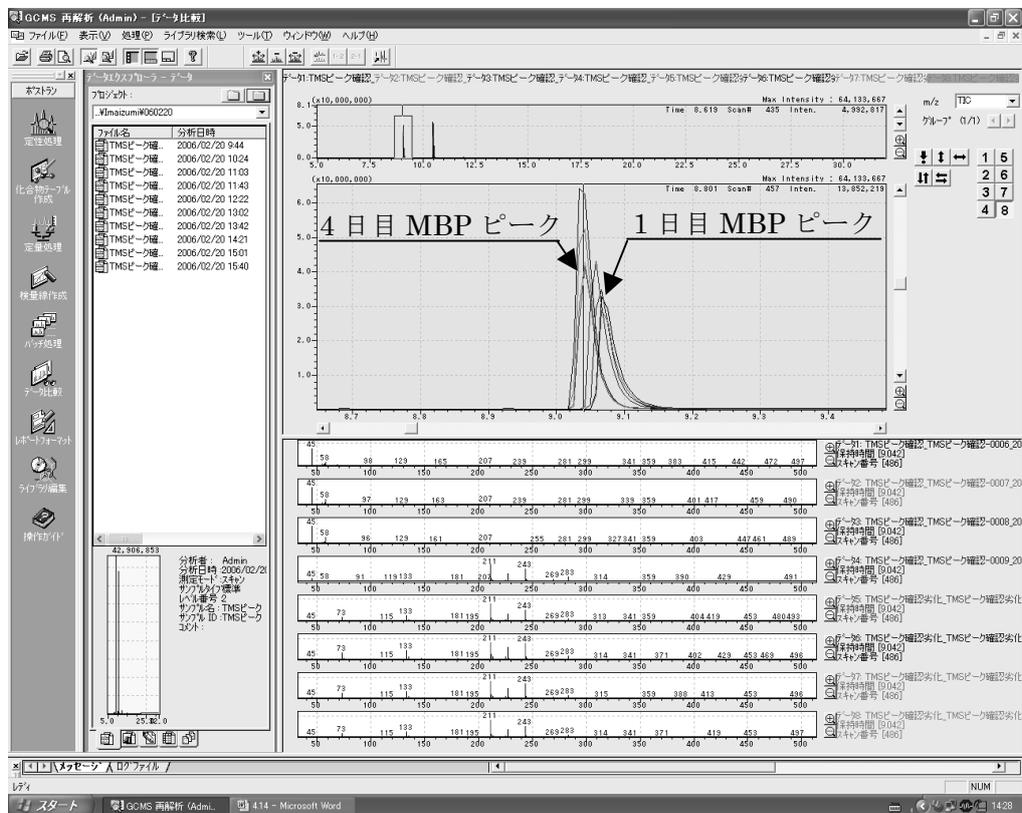



図-12　[DBP+MBP](1000ppm)のシリル化後の 1 日目と 4 日目を比較した MBP の検出波形と MS スペクトル

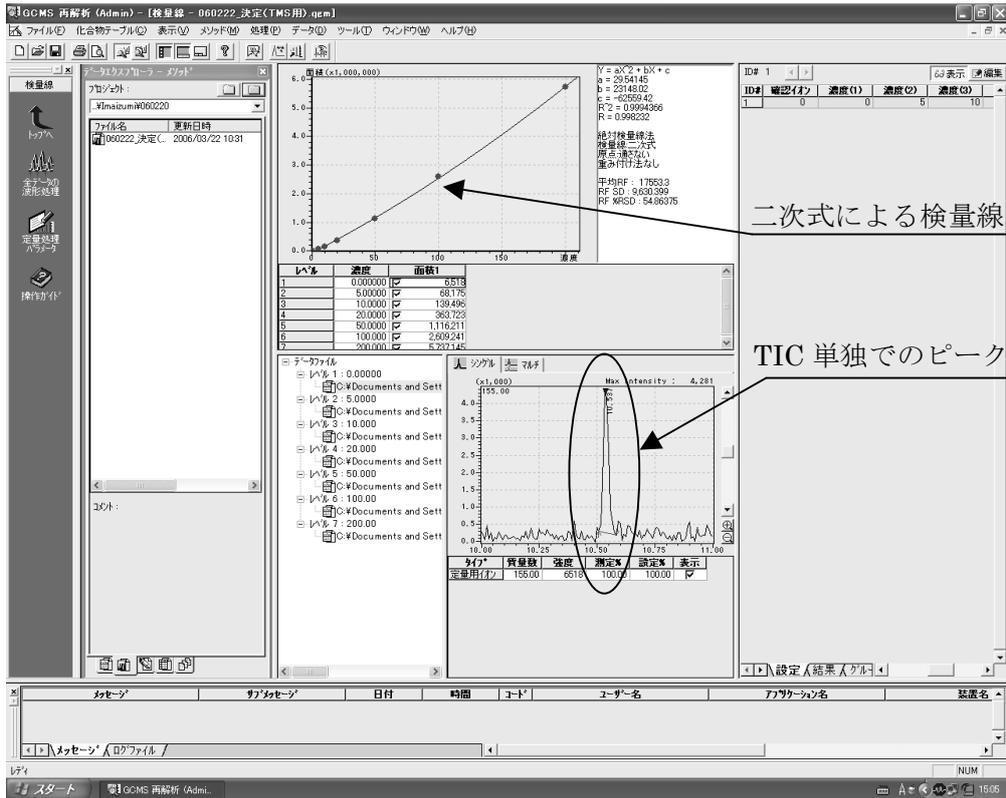



図-13　定量化分析でのシングル検量線（n DD 希釈－シリル化処理済み）

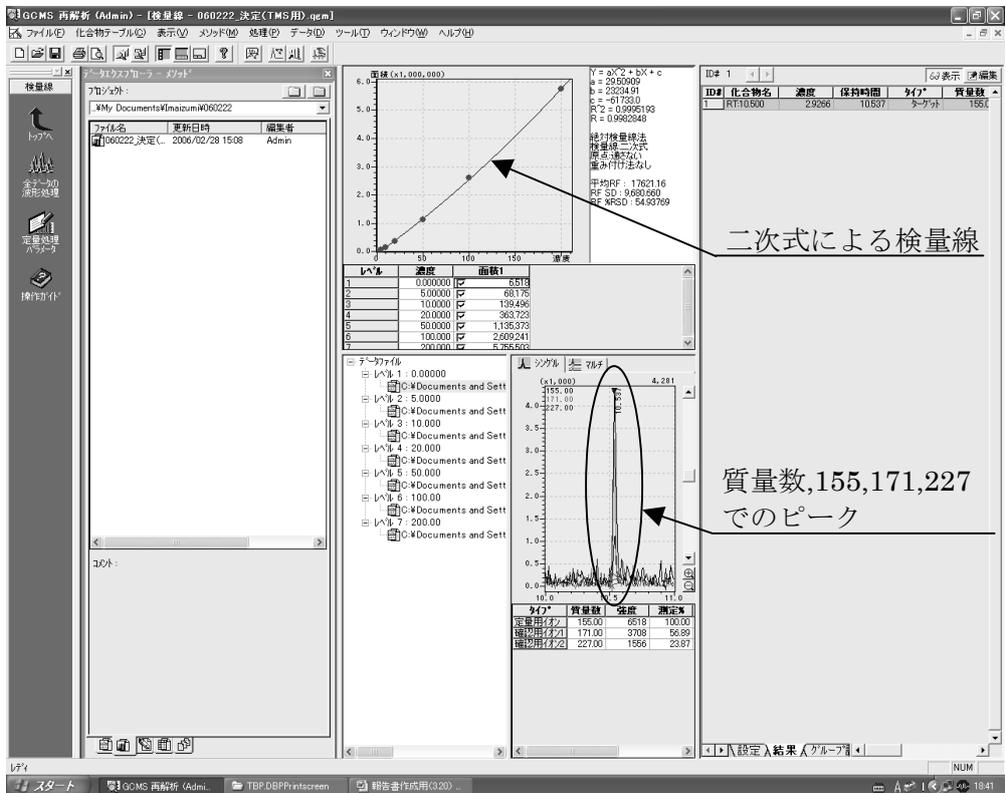



図-14　定量化分析でのマルチ検量線（n DD 希釈－シリル化処理済み）

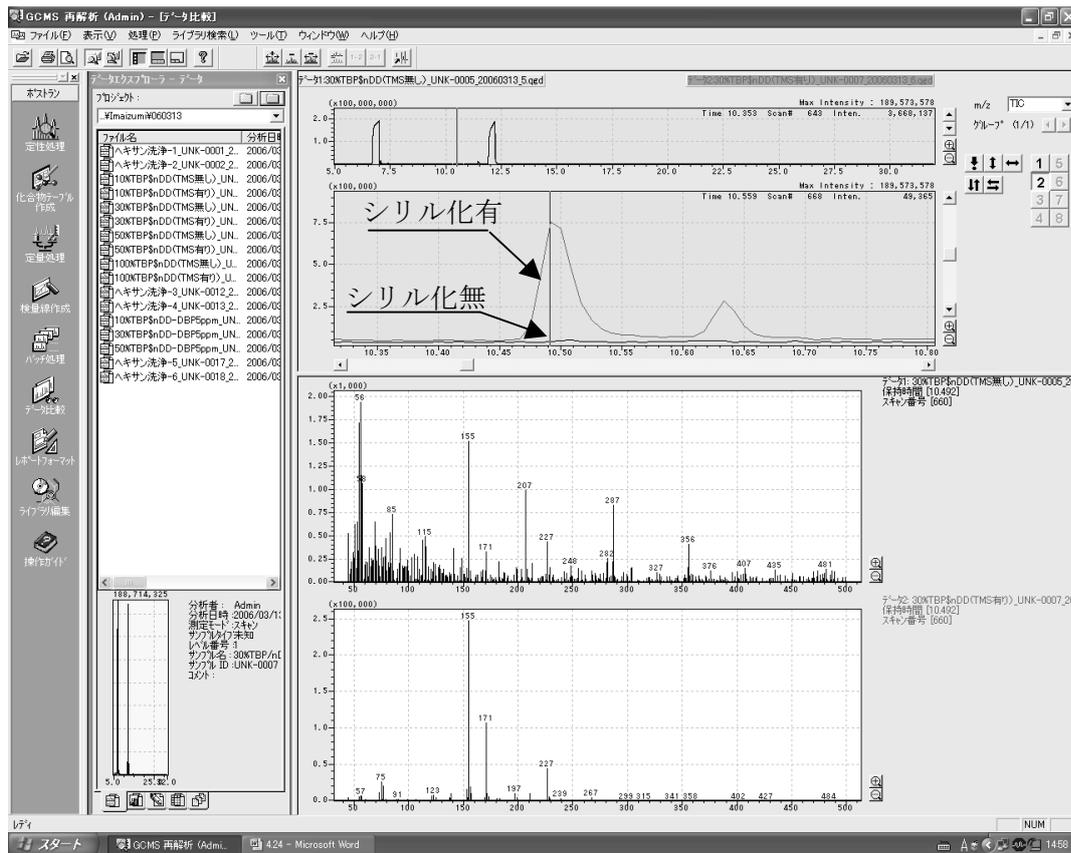
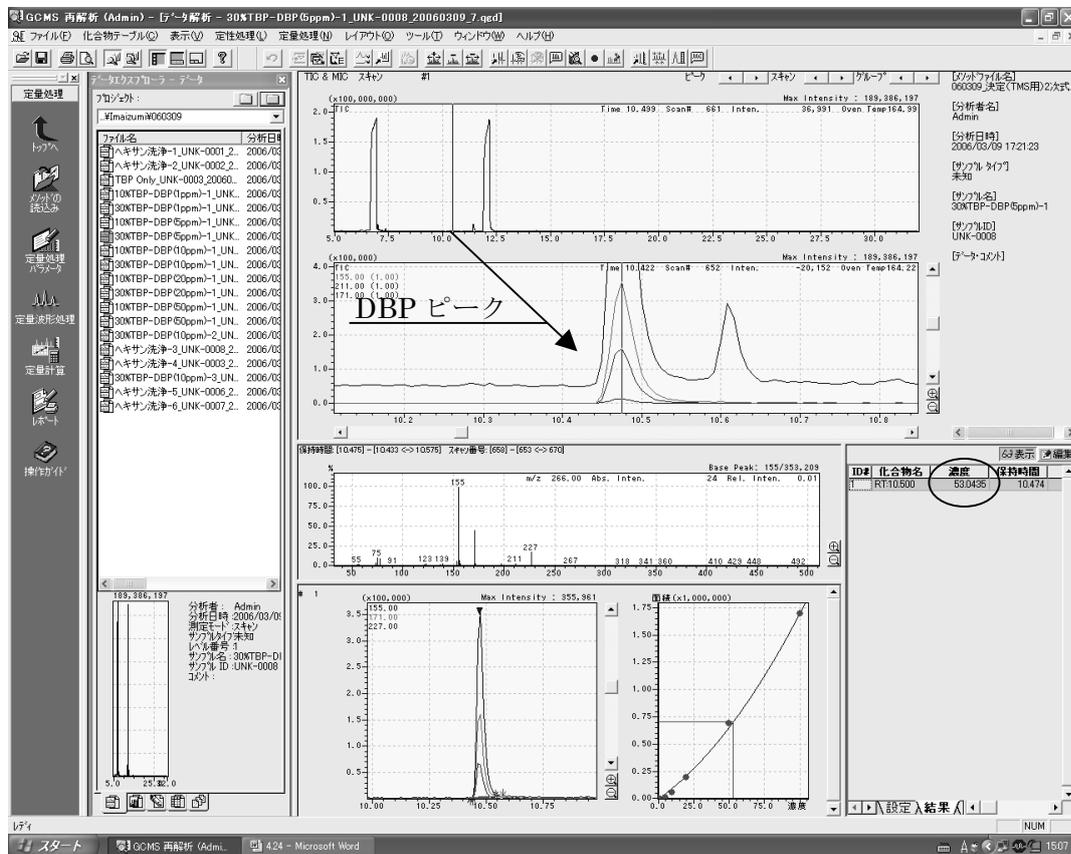
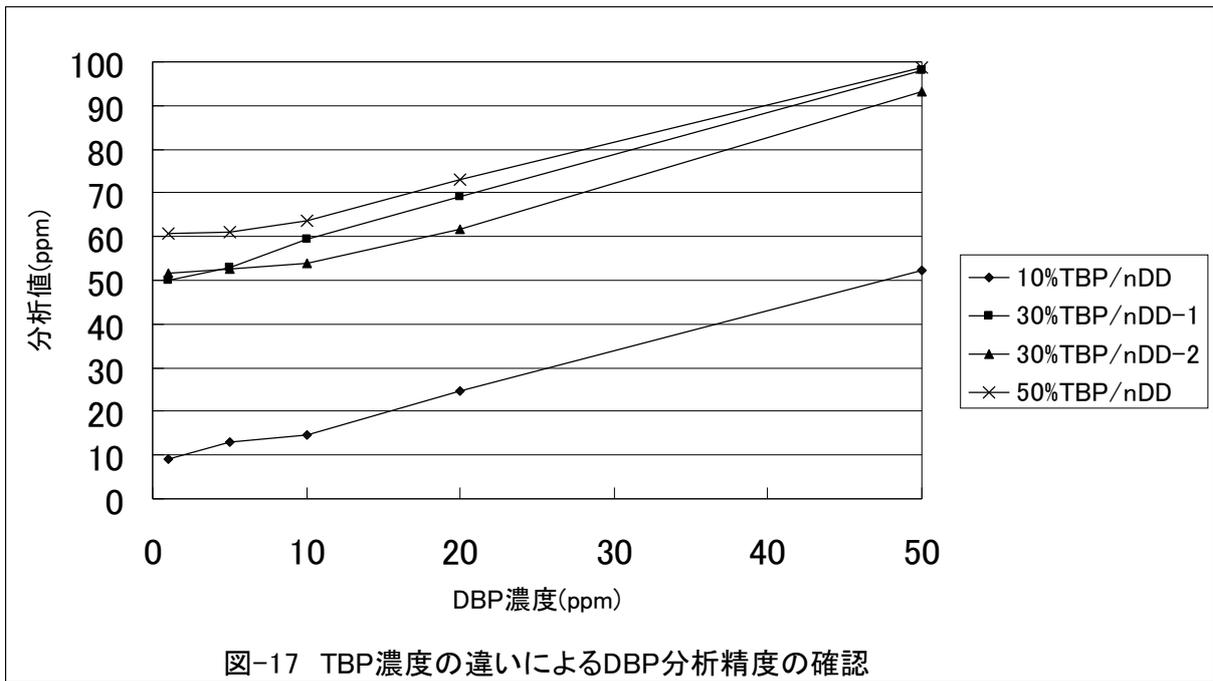



図-15　30%TBP/ｎDD 検出波形比較（シリル化有無の違い）

図-16　30%TBP/ｎDD-5ppm（1 日目）DBP の検出波形と MS スペクトル

図-17 TBP濃度の違いによるDBP分析精度の確認

付録

ＧＣ−ＭＳ分析装置の操作手順

本資料では、ガスクロマトグラフ質量分析装置（GC-MS 分析装置）の操作方法について概略まとめた。

１．装置概要

１．１　装置仕様

装置名：ガスクロマトグラフ質量分析装置（GC-MS 分析装置）オートサンプラ付

型　式：GCMS-QP2010　島津製作所製（付録 写真-付１参照）

電　源：（GC 部）AC 単相 100V　1800VA　（MS 部）AC 単相 100V　1000VA

設置環境：温度；18℃〜28℃で一定、湿度；40〜70％RH

カラム仕様：無極性カラム（ヒューレットパッカード社製；HP-1　30m×0.25mmOD ×0.25μmID　一定温度分析条件：-60℃〜325℃、昇温温度分析条件：300℃　MAX）

特　徴：オートサンプラにより 12 サンプルまで自動分析可能

スキャンスピード：10000μ/sec（シングルスキャン）

キャリアガス：高純度ヘリウムガス（99.9999％以上、47L、11.76MPa）

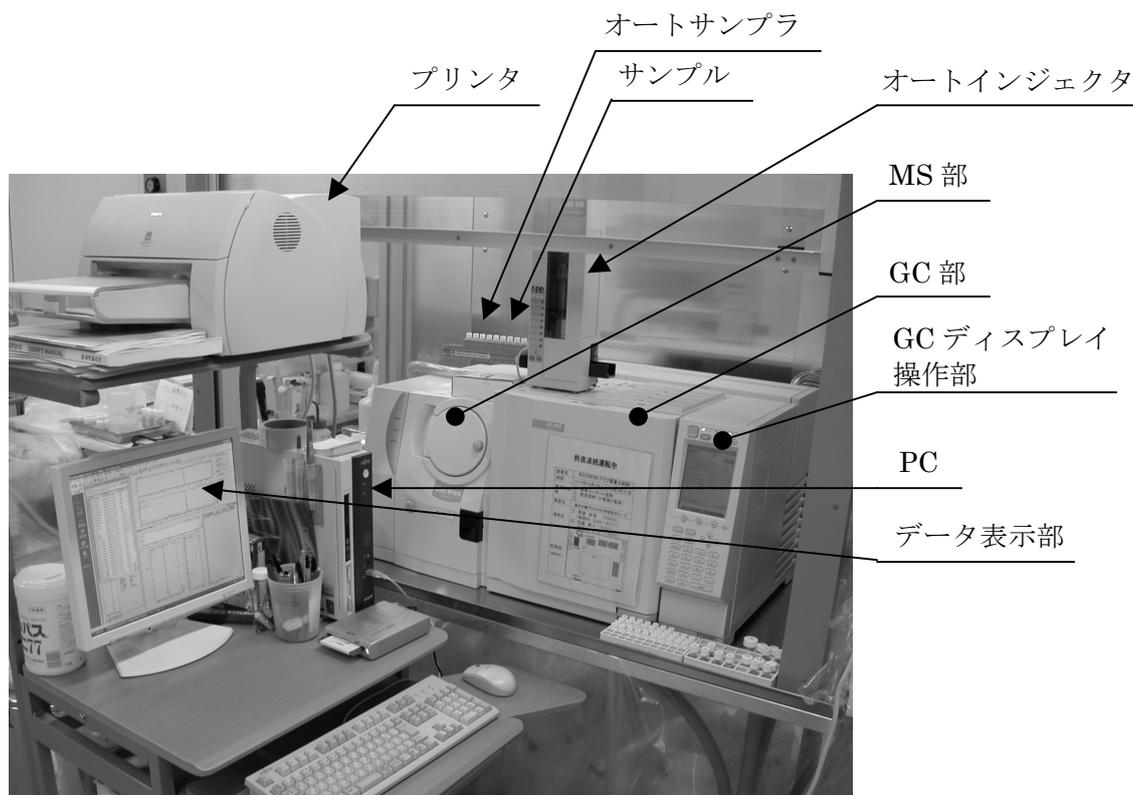



写真-付１　ガスクロマトグラフ質量分析装置外観（GC-MS）

１．２　分析サンプル仕様

1.5mlGC-MS 用バイアルビンに、分析サンプル液を約 1ml を注入し、オートサンプラにセットする。

１．３　検量線によるスタンダードバイアス測定

GC-MS 分析装置で目的成分を分析する為には、イオンクロ等の分析と同様に分析する成分をある濃度範囲で試薬から調整し､その数ポイントのスタンダードサンプルを用いて分析後ピークの高さか面積にてピークバイアスを作成し検量線となす。

測定サンプルの濃度が予め分かっている場合は、濃度内の検量点を４点程度（10～100ppm 経験則）計測し、検量線が出来た時点でサンプル分析を行う。なお、分析を実施するためには、分析条件（メソッド）の設定が必要である。

検量線の設定にあたっては、分析ソフトの設定で直線、折れ線、二次式、三次式、平均係数による近似がある。一般的には直線にて設定するのが普通であるが､スタンダードの分析状況によって最適な設定を選択する。

測定サンプルの濃度が不明の場合は､ある程度の目安で希釈したサンプルを分析後､検量線設定バンドより上か下かで、再度希釈の濃度を計算し測定範囲を定めから、分析を実施する。

２．装置操作手順

GC-MS 分析は、以下の手順で実施する。

２．１　ヘリウムガスの容量確認

実験室Ⅳの GC-MS 分析装置近傍に設置されたヘリウムガスボンベにセットされているガス供給ラインの２次圧を圧力計により確認し、300kPa～980kPa の範囲であることを確認する。
300kPa 以下になったら、未使用ヘリウムガスに取り替える。

写真-付 2 に He ガス安全弁近傍を示す。

２．２　分析サンプルの準備

GC-MS 分析装置にて測定したいサンプルを 1ml 採取し、1.5mlGC-MS 分析装置用バイアルビンに滴下する。サンプル量が少ない場合は、希釈して容量を上げて最低 0.5ml のサンプルを準備する。

写真-付 3 に GCMS 分析装置用バイアルビンを示す。

２．３　検量線作成用標準試薬作成

定量分析を行う場合は､測定する目的成分の試薬を用いて検量線を作成する。そのために濃度を変えたスタンダードを測定するサンプルの性状に合わせて準備する。調整したスタンダードは、1.5mlGC-MS 分析装置用バイアルビンに 1ml 滴下し準備する。

２．４　試薬セット

調整した検量線用のスタンダード試薬と分析サンプルをオートサンプラのトレイに置く。オートサンプラのトレイには測定サンプルとしては、合計 12 本セット可能であり、一度に 12 サンプルの分析が可能である。（スタンダード試薬も含めて）

分析サンプルの置き方は、原則として目的成分の薄いサンプルからセットする。但し、PC 上で分析順番は指定できるため特に制約はない。

この分析サンプルとは別にインジェクタ内のシリンジの洗浄用に 4ml の GC-MS 用バイアルを２本セットする。右から１番目が洗浄用の試薬、２番目がその廃液を入れる空のバイアルビンとなる。

写真-付 4 にオートサンプラへの分析サンプルセット状況を示す。

２．５　GC-MS 分析装置の運転準備

①ヘリウムガスボンベのバルブ開き、安全弁の圧力設定を 300kPa～980kPa になるよう調整する。調整後２次側のバルブを開とする。

②GC-MS 分析装置の GC 部、MS 部の電源 SW を入れ、その後に PC、CRT、プリンタの電源を入れ立ち上げる。（図-付 1 参照）

③新品のカラムを装着した場合は、高温環境にさらされていないため、いきなり分析を始めてもピークの出方が安定していない。よってカラムの不純物の除去を行うために、エージング処理を行う。

エージングの処理は、GC 本体のディスプレイ操作部から実施可能であり、下記手順で行う。

・１段階；100 度/1hr
・２段階；200 度/1hr　　合計 3hr 実施
・３段階；280 度/1hr

写真-付 5 に GC-MS 分析装置での GC ディスプレイ上での設定状況を示す。

④パソコン画面上の GCMS 分析のアイコンをダブルクリックして起動する。

⑤ユーザ ID「Admin」と設定されたログイン画面が出るので、そのまま OK をクリック。（図-付 2 参照）

⑥GCMS アプリケーションが起動し、「GCMS 分析」ウインドウが開く。（図-付 3 参照）

⑦自動的に GCMS との接続を開始し信号ラインが通信可能となる。

⑧装置モニタ表示部の GC 消耗品、MS 消耗品でセプタム、ガラスインサート、フィラメント、イオン源ボックス、リペラ電極の絵モニタの背景が黒ずんできたら、各部品の交換及び洗浄時期が近いことを示している。下の「詳細」ボタンをクリックし、使用回数を確認し、交換・洗浄が必要な部品の保守を行う。やり方については、取扱説明書、又はウインド上のヘルプを参照のこと。（図-付 4 参照）

⑨アシスタントバーでの「真空系の起動・停止」アイコンをクリックし、起動・停止ウインドウが表示されるので、（図-付 5 参照）「自動起動」をクリックする。すると、インジケータが緑色に点滅し真空系の起動を始める。（図-付 6 参照）真空系の準備ができる

と「完了」と表示される。（図-付 7 参照）

⑩真空系起動後、10 分程度置いてから、アシスタントバーでの「チューニング」アイコンをクリックし、チューニングの画面を表示する。次にアシスタントバーでの「ピークモニタ」アイコンをクリックし、ピークモニタ画面を出す。画面上でのグループのドロップダウンリストから「水、窒素」を選択し、ツールバーの「フィラメント」ポストランアシスタントバーをクリックし、フィラメントを点灯させる。すると、3 つのピークプロファイルが表示される。左が m/z18(水)で中が m/z28(窒素)のピークで、初めはこのピークが小さいので、「検出器」の電圧ドロップダウンメニューを約 1.9V 程度に上げピークを比較する。m/z28 のピーク高さが m/z18 のピーク高さの 2 倍よりも小さければ問題なし。（図-付 8 参照）大きければ真空漏れをおこしている可能性があるため、カラムの取付け部、ヘリウムガス供給ラインの接続部をガス検出器を用いてチェックする。ガス漏れが発見された部分は増し締めを行い、再度リークチェックを行い、（写真-付 6 参照）真空漏れがない状態にする。

⑪アシスタントバーでの「チューニング」アイコンをクリックし、（図-付 9 参照）チューニングの画面を表示する。次にアシスタントバーでの「オートチューニング」アイコンをクリックし、現在の装置コンディションでの MS の制御パラメータを調整する。オートチューニングが終了したら、画面次ページのスペクトルを開きチューニング結果を確認する。MS スペクトル中の質量数 69 のピークが最も高く、他のピークもノイズピーク等になっていなければ問題なし。（図-付 10 参照）

⑫アシスタントバーの「データ採取ボタン」をクリックし、１．３項に示した、DBP 分析用 GC－MS 分析メソッドを GC、MS ページのメソッド入力画面で登録する。（図-付 11、図-付 12 参照）登録が終了した時点で、メニューバーの「ファイル」－「メソッドファイルを名前を付けて登録」をクリックし、登録日を名前にして My Document に登録する。（図-付 13 参照）

⑬分析が継続中で、その日の再立上げの場合は、デイリーシャットダウンとなっているため、ポンプ関係は連続運転中であり、⑨~⑪は省略する。今回の分析が最初の分析であった場合は、上記⑩の 10 分の待ち時間を 1 時間に延長し、十分暖気運転を行った後に分析に入るものとする。

２．６　分析

【シングル分析の場合】

①アシスタントバーの「サンプル登録」で、分析を行うサンプルのファイル名、分析するバイアル番号、レポート出力の設定を行う。（図-付 14 参照）

②分析サンプルが、設定した No のトレーにセットされていることを確認後、アシスタントバーの「準備」アイコンをクリックする。今回分析するメソッドファイルが登録されている場合は上書きされ、登録されていない場合は、「メソッドファイルに名前を付けて保存」ウィンドウが開きます。フォルダを選択し、メソッドファイルのファイル名を入力し「保存」ボタンをクリックする。

③装置モニタ、バイアル瓶のセットが支障ないことを確認後、アシスタントバーの「開始」ボタンをクリックする。GC 部、MS 部の温度上昇、圧力上昇と共に、数分後に分析開始スタンバイ状態になり、インジケータがオールグリーンになり分析を開始する。（図-付 15 参照）

④メソッドにて設定した分析時間に対し、GC のピーク波形が時間軸上にプロットされ、同時にその時間に対する MS スペクトルの動きがリニアに表示される。

⑤分析終了後、パソコンのディスクトップ上の「GCMS 再解析」をクリックし、「サンプル登録」で設定したディレクトリに、測定した分析結果が入っていることを確認する。

⑥このデータをクリックすることにより、分析結果の GC、MS データが表示される。先行して検量線を設定していれば、設定した時間でのピーク波形面積に対する DBP 濃度が演算処理され表示される。（図-付 16 参照）

【連続分析の場合】

①アシスタントバーの「バッチ処理」をクリックする。バッチテーブルウィザードが開始され、分析を行うサンプルのファイル名、分析するバイアル番号、サンプルタイプ、適用メソッドファイル、適用検量線ファイル、分析順番、分析回数、レポート出力等の設定を行う。（図-付 17 参照）

②設定が終了したら「完了」ボタンをクリックする。バッチテーブルウィザードが閉じ、バッチテーブルが作成される。（図-付 18 参照）

③装置モニタ、バイアル瓶のセットが支障ないことを確認後、アシスタントバーの「開始」ボタンをクリックする。GC 部、MS 部の温度上昇、圧力上昇と共に、数分後に分析開始スタンバイ状態になり、インジケータがオールグリーンになり分析を開始する。

④メソッドにて設定した分析時間に対し、GC のピーク波形が時間軸上にプロットされ、同時にその時間に対する MS スペクトルの動きがリニアに表示される。（図-付 15 に同じ）

⑤分析終了後、パソコンのディスクトップ上の「GCMS 再解析」をクリックし、「サンプル登録」で設定したディレクトリに、測定した分析結果が入っていることを確認する。

⑥このデータをクリックすることにより、分析結果の GC、MS データが表示される。先行して検量線を設定していれば、設定した時間でのピーク波形面積に対する DBP 濃度が演算処理され表示される。（図-付 16 に同じ）

2．7　検量線の設定

①連続分析の場合に、検量線設定用のスタンダードと分析サンプルをオートサンプラにセットし分析だけ先行して実施し、検量線の設定とサンプルのデータ処理を後に行う場合などがある。

②まず、GC-MS 再解析アプリケーションをクリックし、アシスタントバーの「検量線作成」アイコンをクリックし、検量線作成モードを表示させる。(図-付 19 参照)

③データエクスプローラの「メソッド」タブをクリックし、読込むメソッドファイルのアイコンをクリックする。あらかじめ目的成分としての化合物テーブルを登録しておけば、目的成分の化合物テーブルが表示される。

④データエクスプローラの「データ」タブをクリックし、検量線を作成するデータファイルをデータエクスプローラからデータファイルツリーにドラックする。この際、レベル１には一番濃度の低いスタンダードサンプルを登録し、レベル名には公称濃度値を入力する。順に濃度の高いサンプルを登録する。

⑤スタンダードの登録終了後、「全データの波形処理」アイコンをダブルクリックする。検量線が作成され表示される。(図-付 20 参照)

⑥検量線の精度を向上させるため、TIC のみの波形面積での検量線の設定から、質量数をある程度限定しての、マルチ検量線を設定し分析を実施する方法がある。GC-MS 分析装置で DBP 分析を実施する場合は、シルル化を実施しピークを鋭敏化させ分析することから、このマルチ検量線にて分析を実施することが有効と思われる。

⑦マルチ検量線の設定にあたっては、アシスタントバーの「化合物テーブル」をクリックし、新規作成ウィザードから入力する。DBP 分析の場合は、MS スペクトルでのピーク順位は、１位が 155、２位が 171、３位が 227 であり、155 を 100%とすると、これまでの経験値から 171 が 45%、227 が 20%として設定すること。(図-付 21 参照)

２．８　２成分同時分析方法

１つのサンプルで、２つの成分を分析する場合の手法を TBP 中の DBP、MBP の分析を例として下記に示す。

①DBP の検量線作成用試薬を調整し、４．１項に示した分析メソッドにて分析を行ない、DBP の検量線を作成し ID 登録する。

②MBP については、市販の単独試薬がないため、DBP･MBP の混合試薬を用いて DBP･MBP 混合の検量線作成用標準試薬として調整し、４．１項に示した分析メソッドにて分析を行う。

③GC-MS の再解析アプリケーションにて DBP 検量線を開き、DBP・MBP 混合の検量線作成用標準試薬で分析した標準量データを適用させ、DBP 波形に対する DBP 濃度を算出する。

④各 DBP・MBP 混合の検量線作成用試薬として調整した分析サンプルの、算出上の MBP 濃度をもとに、MBP 用の検量線を作成し、ID 登録する。

⑤DBP、MBP それぞれの検量線が ID 登録されたメソッドに対し、新たに３．１項に示した分析メソッドに２つの検量線 ID を登録し、DBP、MBP 同時分析用メソッドとする。

⑥このメソッドを使用して分析を行うことにより、TBP 中の DBP、MBP の同時定量分析が可能となる。

２．９　分析終了時の措置

①分析した検量線作成用試薬とサンプルを、オートサンプラから取り出す。

②1.4mlGCMS用バイアル便に、ヘキサンを1ml入れオートサンプラにセットし、分析で設定したメソッドで２回分析操作を行い、分析ラインの洗浄を行う。

③洗浄が終了し、次の日も分析を行う場合は、ポンプ、GC部、MS部を待機状態として終了することが望ましいことから、メニューバーの「ツール」－「デイリーシャットダウン」を開き、「デイリーシャットダウン」ボタンをクリックする。すると自動的にシステムが待機状態となり、GCMS分析アプリケーションが閉じる。（図-付22参照）

④本分析で、しばらく分析作業を行わない場合は、装置そのものを停止させる必要があるため、アシスタントバーの「真空系の起動・停止」アイコンをクリックし、起動・停止ウインドウを表示させ、「自動停止」ボタンをクリックする。するとポンプ、GC部、MS部が停止する。その後、GCMSアプリケーションを閉じる。（図-付23参照）

写真-付２　He ガス安全弁近傍

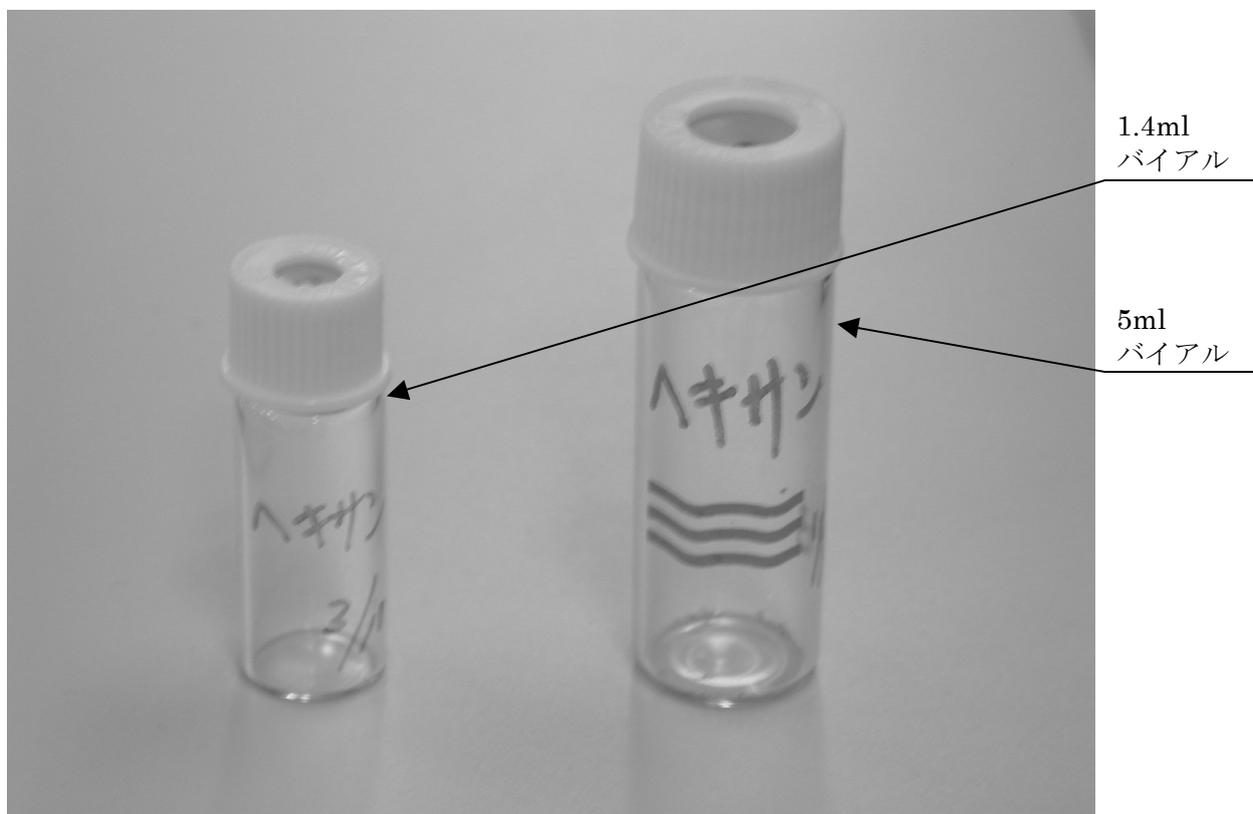



写真-付３　GCMS 分析装置用バイアルビン

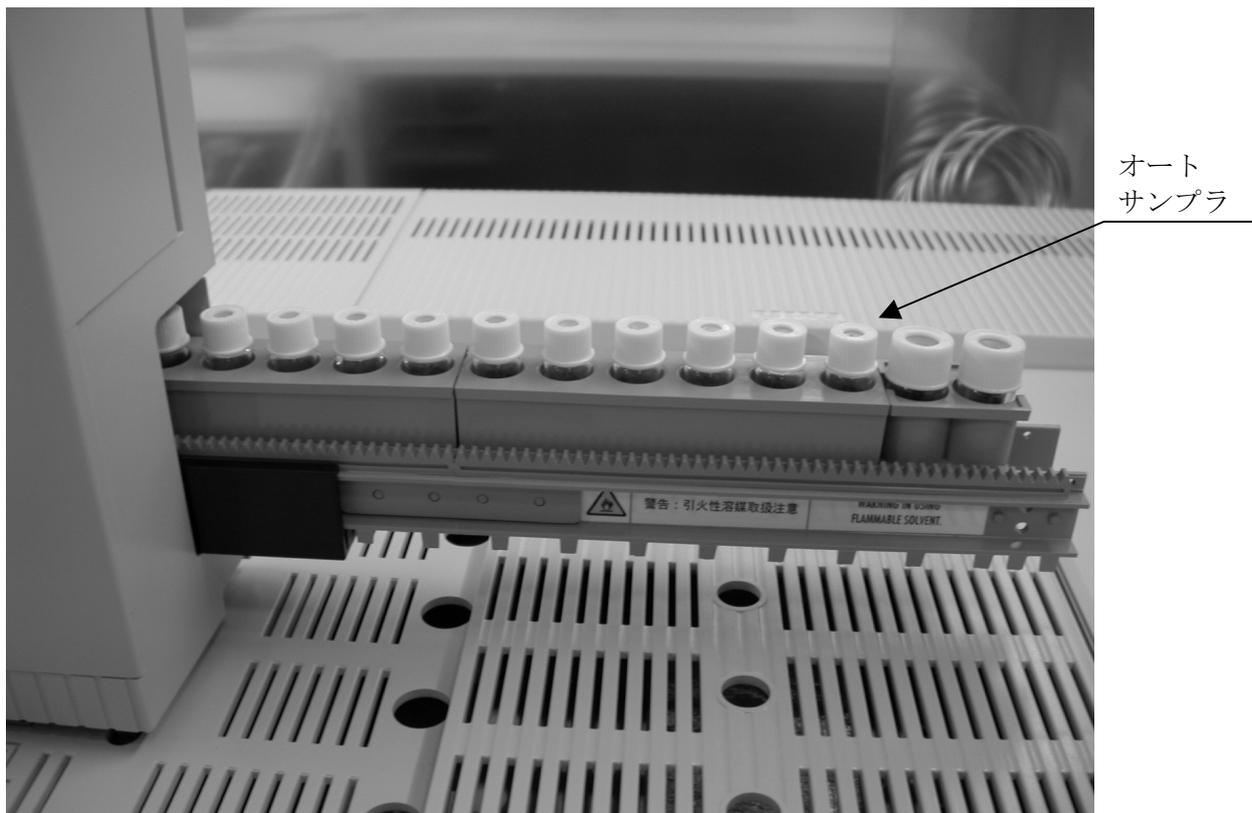



写真-付 4　オートサンプラへの分析サンプルセット状況

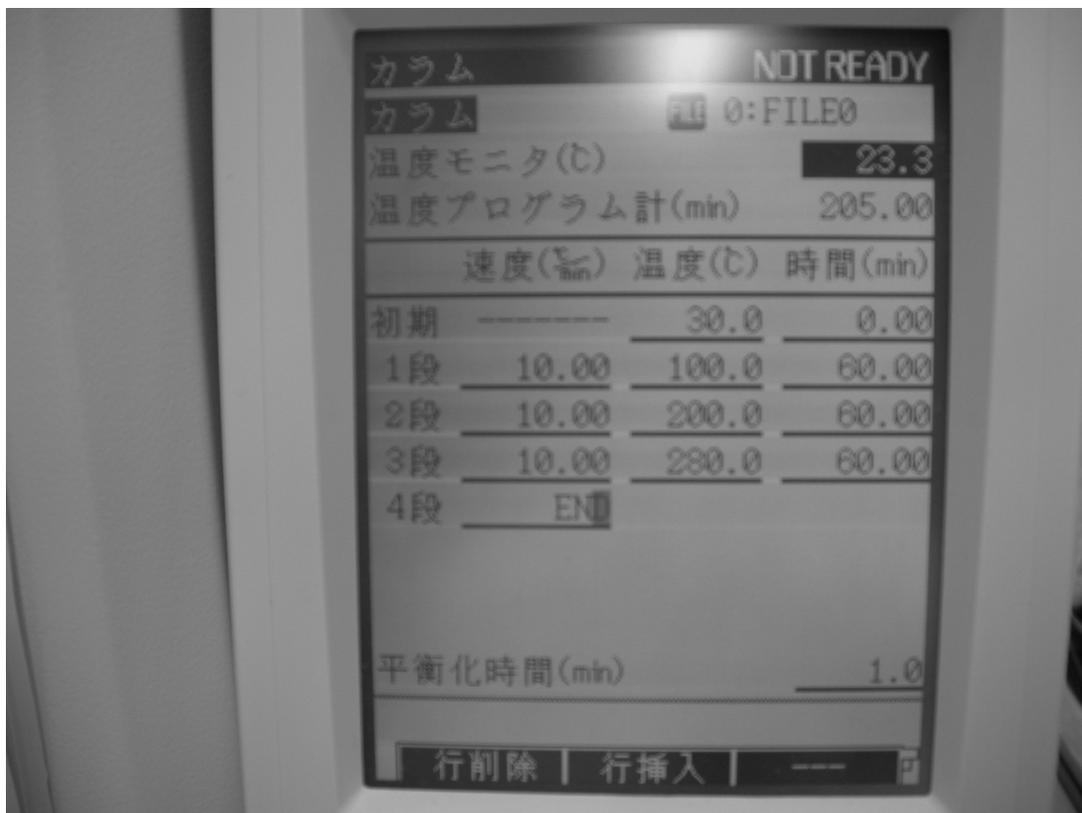



写真-付 5　GC 本体ディスプレイ上でのカラムエージング設定

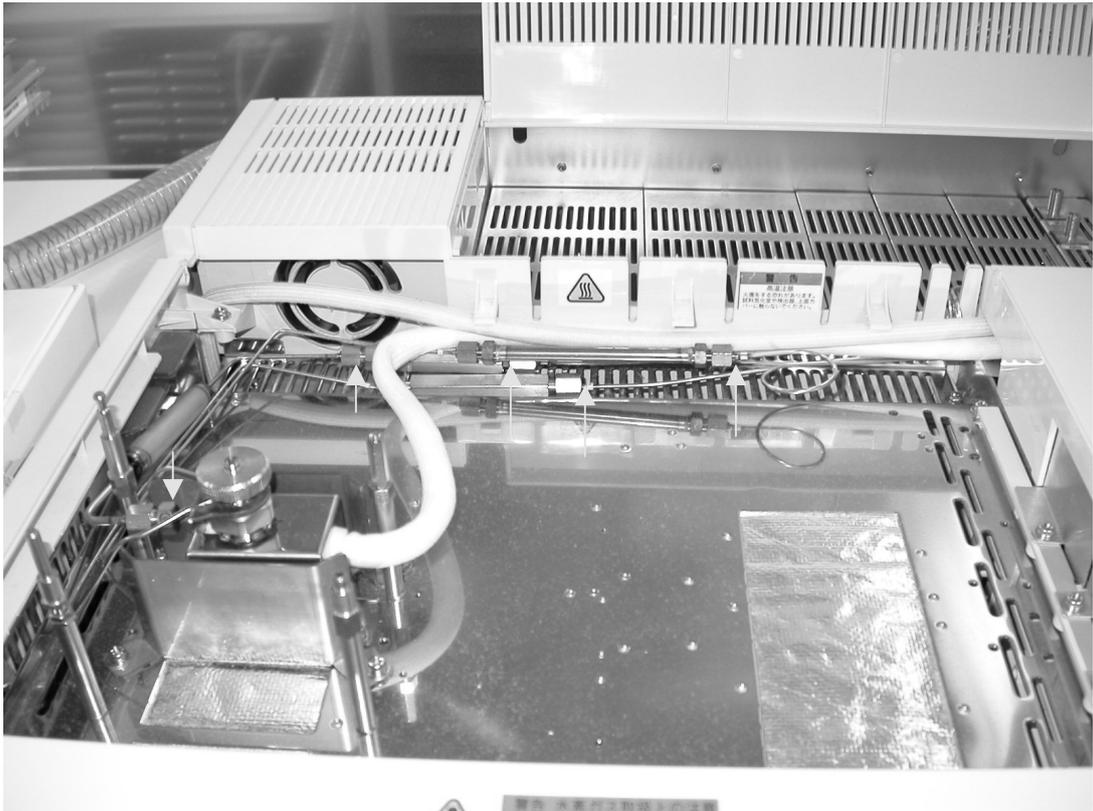



写真-付 6　インジェクタ近傍の増締め要部分

図-付 1　GCMS 分析立ち上げ

図-付 2　ログイン画面

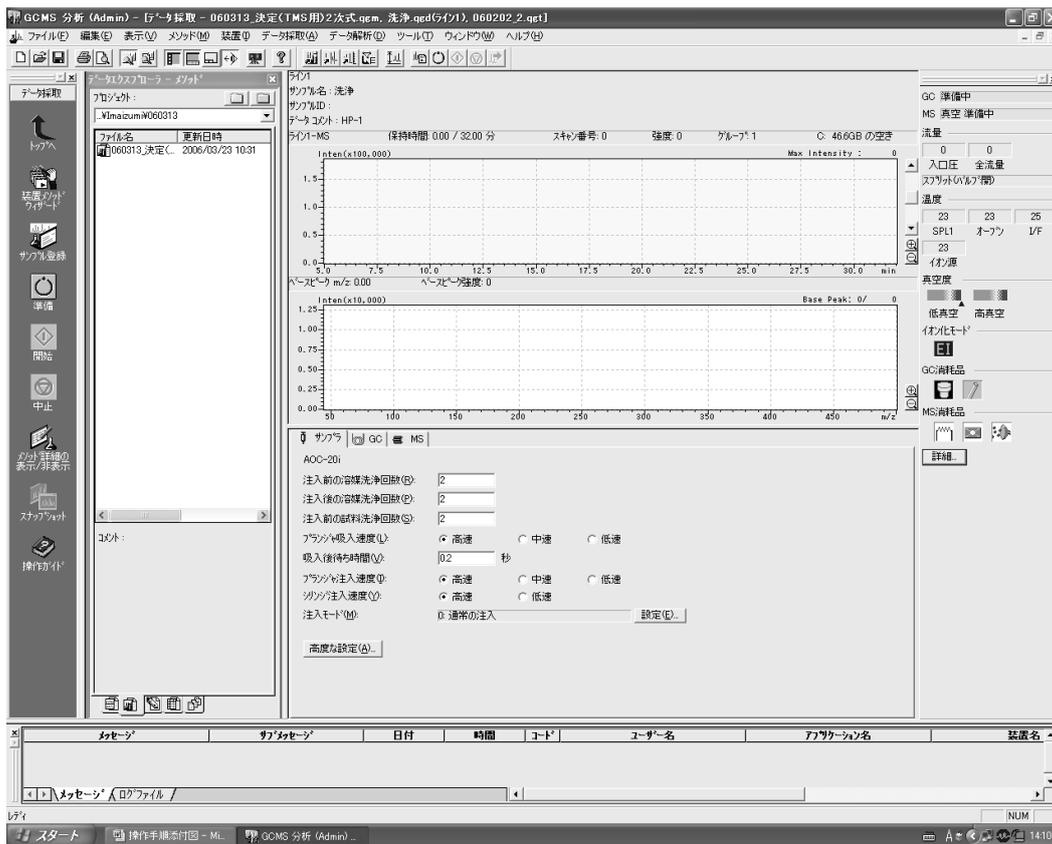



図-付 3　GCMS 分析ウィンドウ

図-付 4　消耗品詳細

図-付 5　真空系の起動・停止

図-付 6　真空系の自動起動中

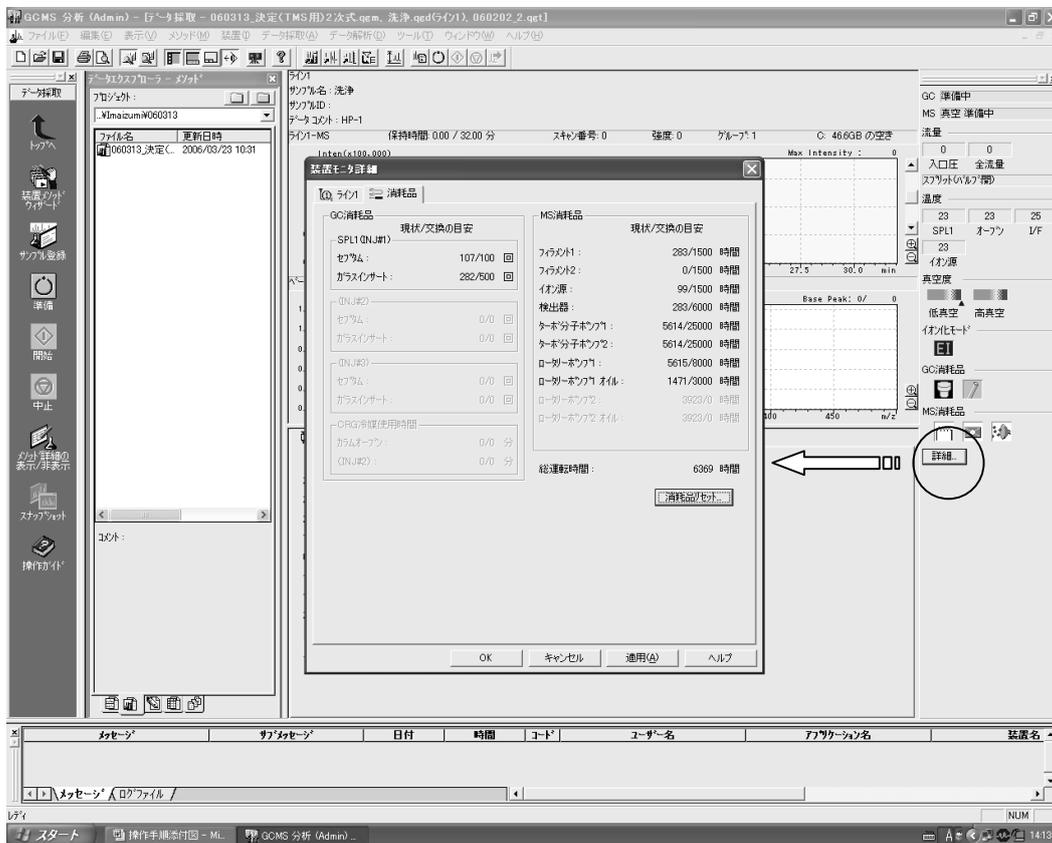
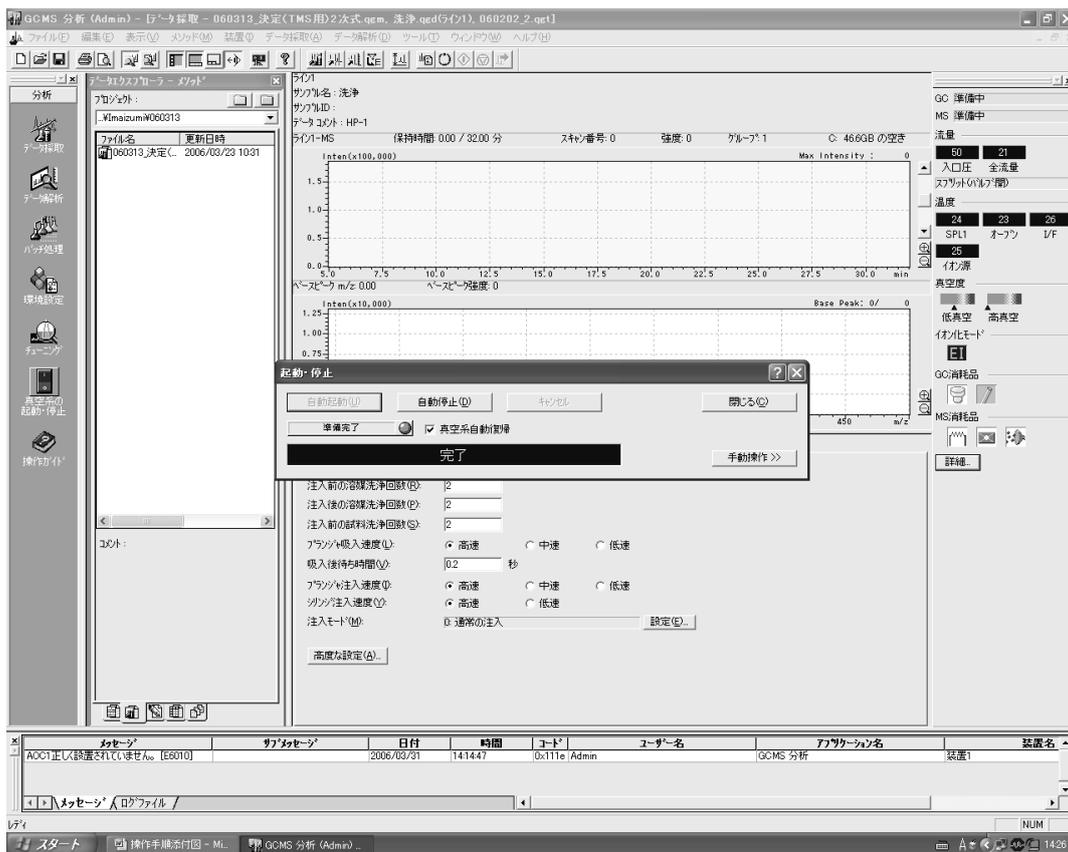



図-付７　真空系の起動・停止完了

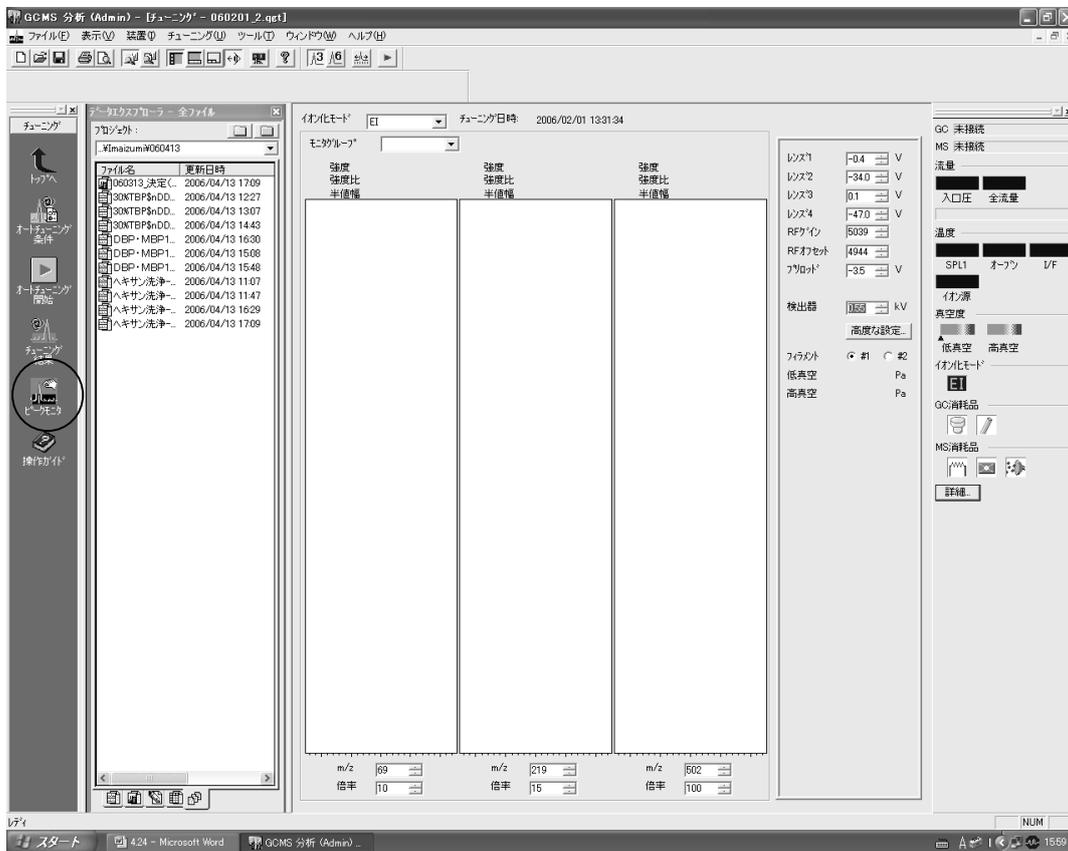



図-付８　リークチェック画面

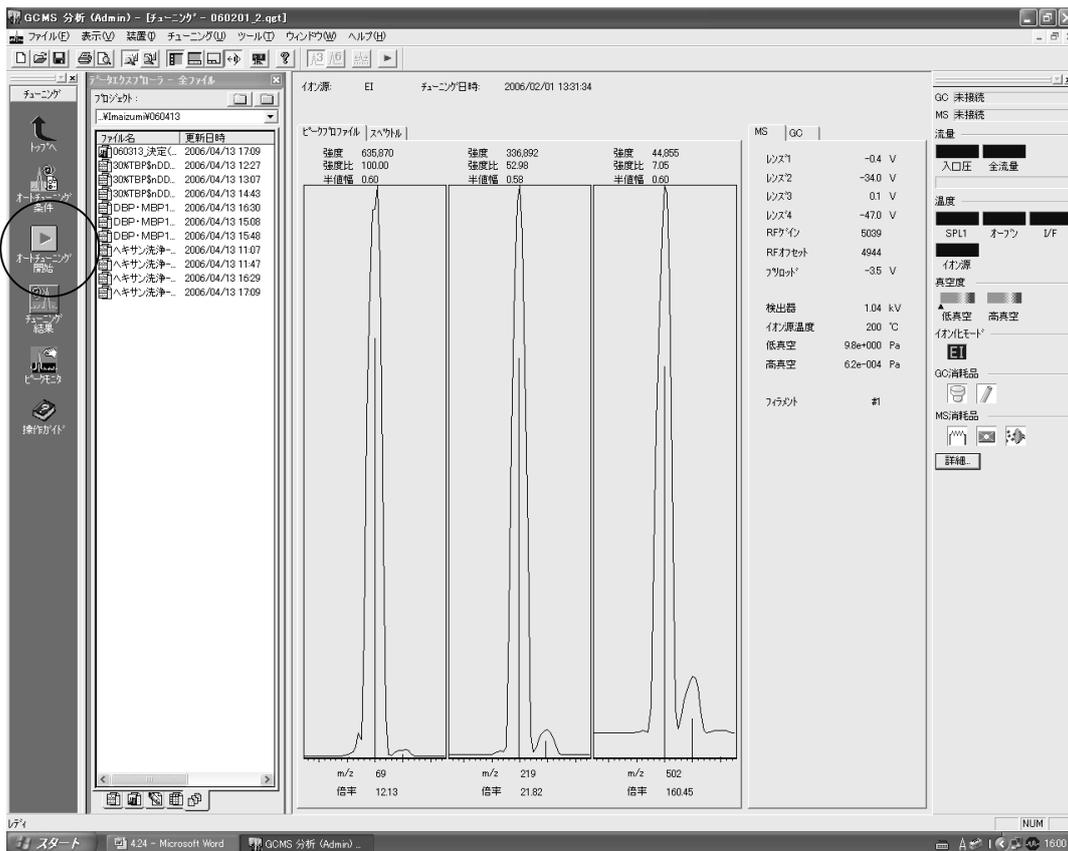



図-付 9　チューニング画面

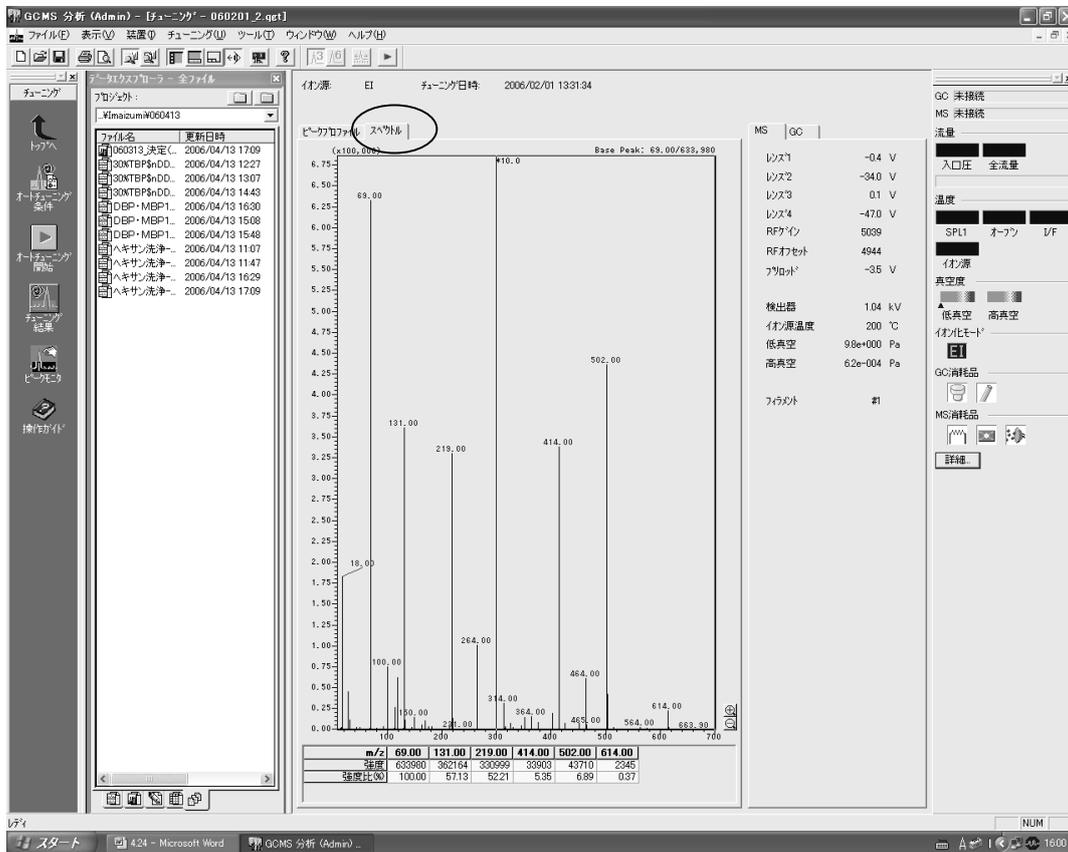



図-付 10　チューニング結果

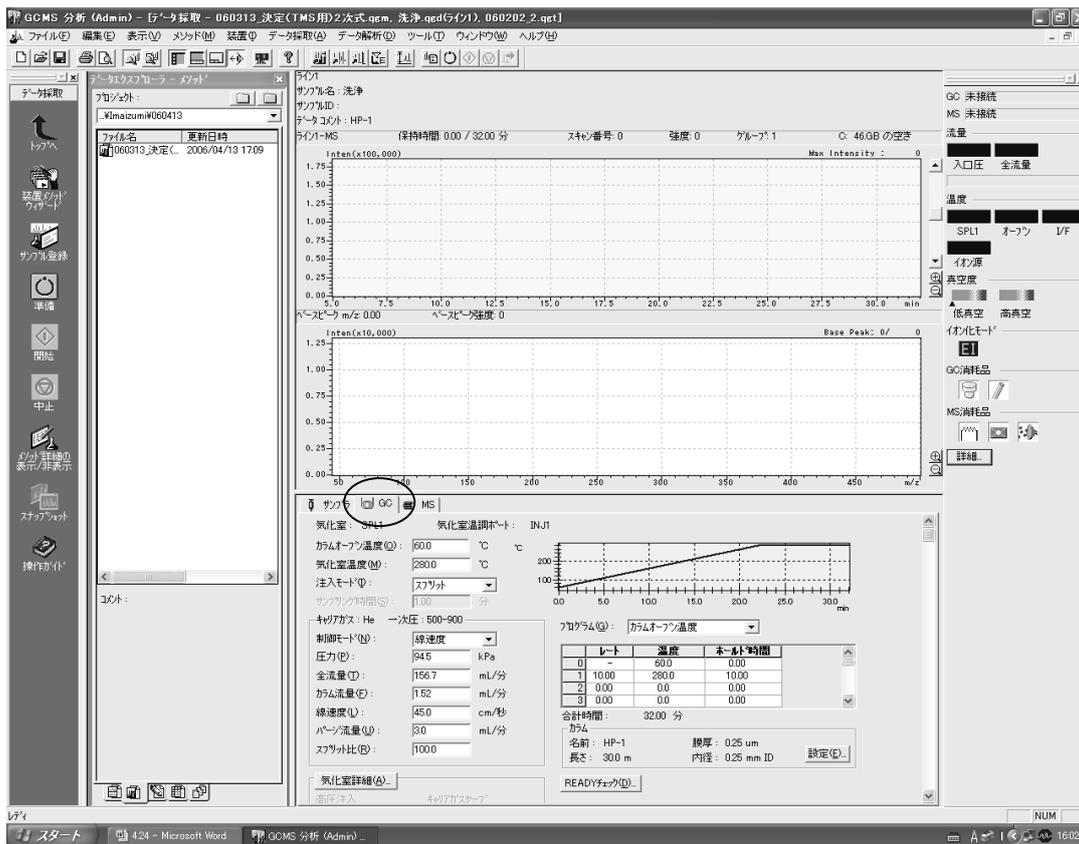



図-付 11　GC メソッド入力画面

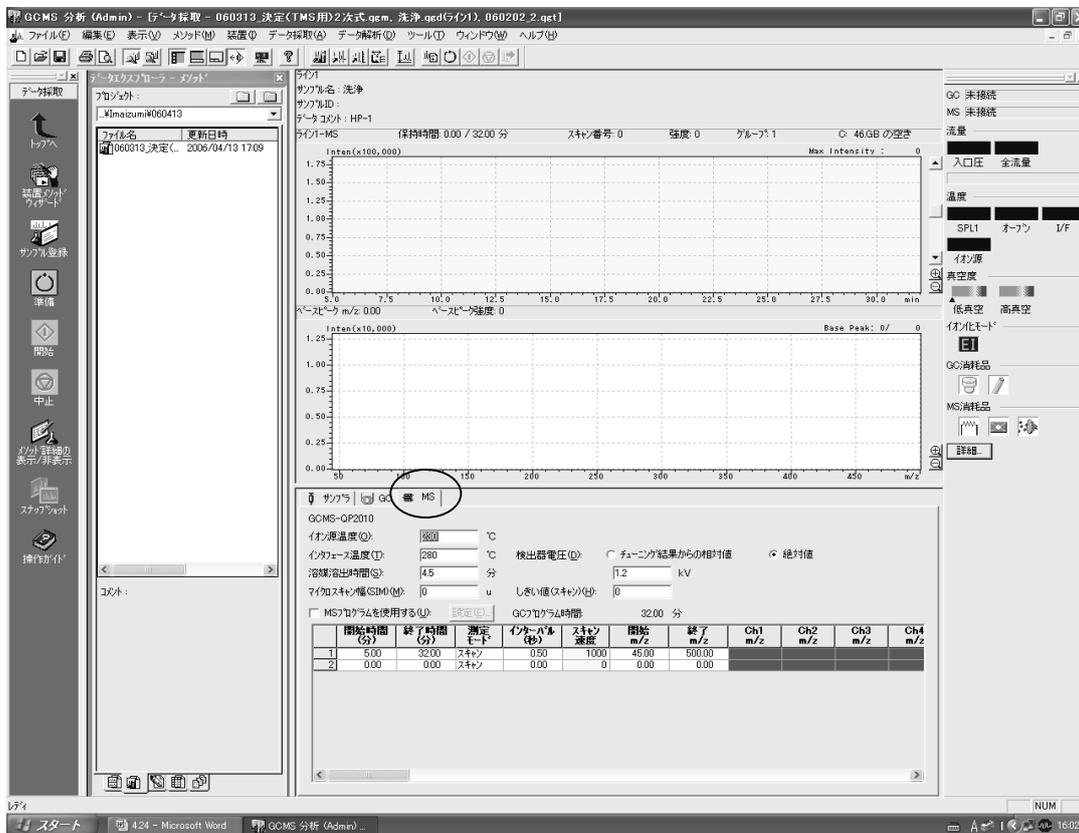



図-付 12　MS メソッド入力画面

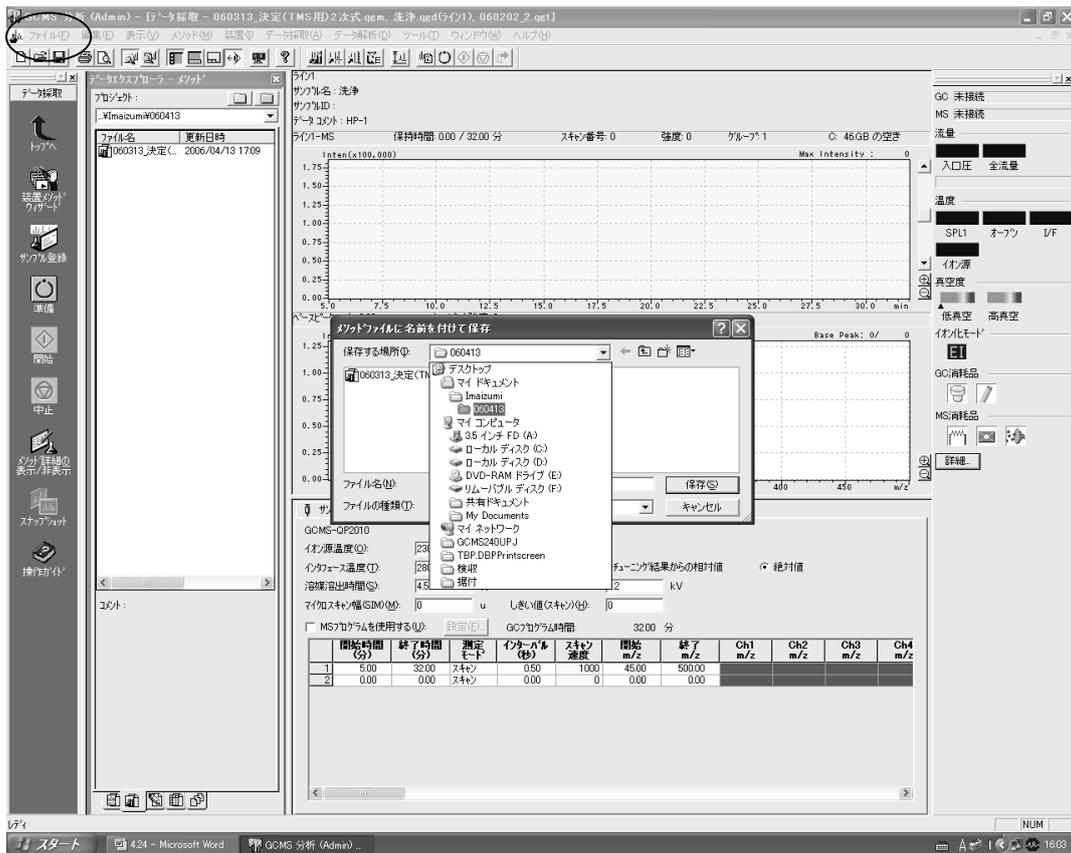



図-付 13　メソッドファイル保存画面

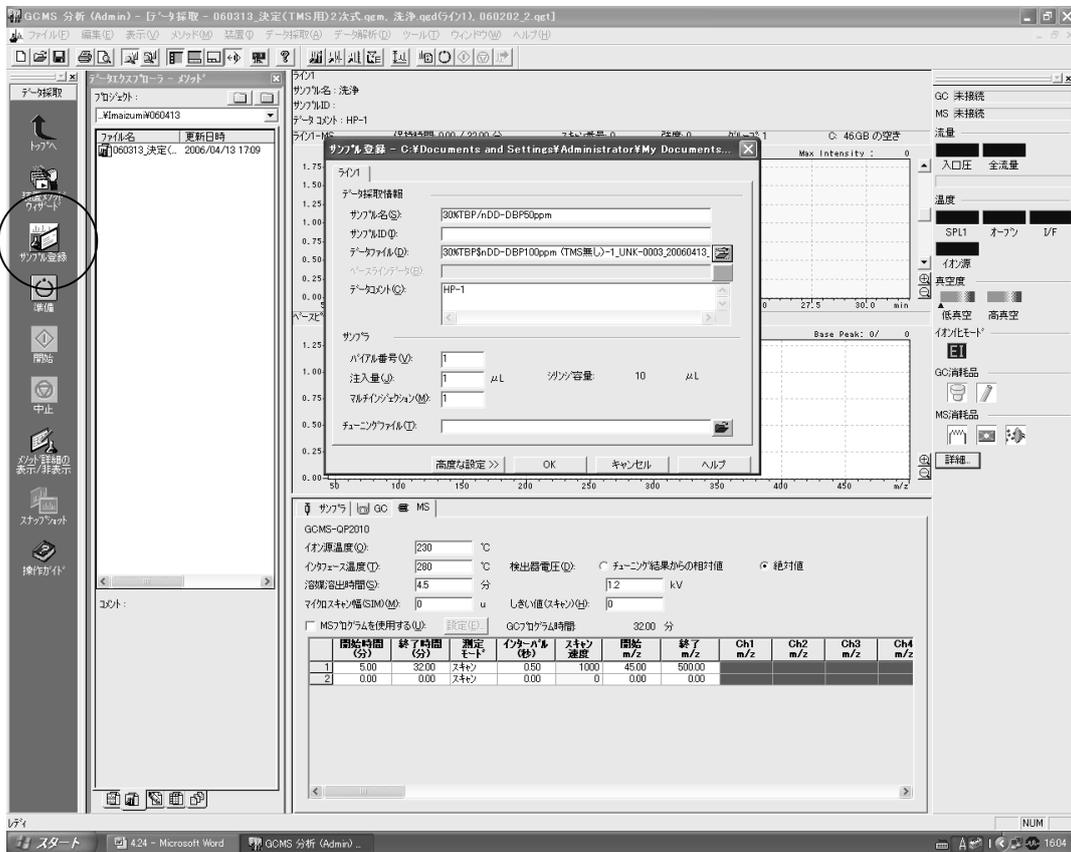



図-付 14　サンプル登録画面

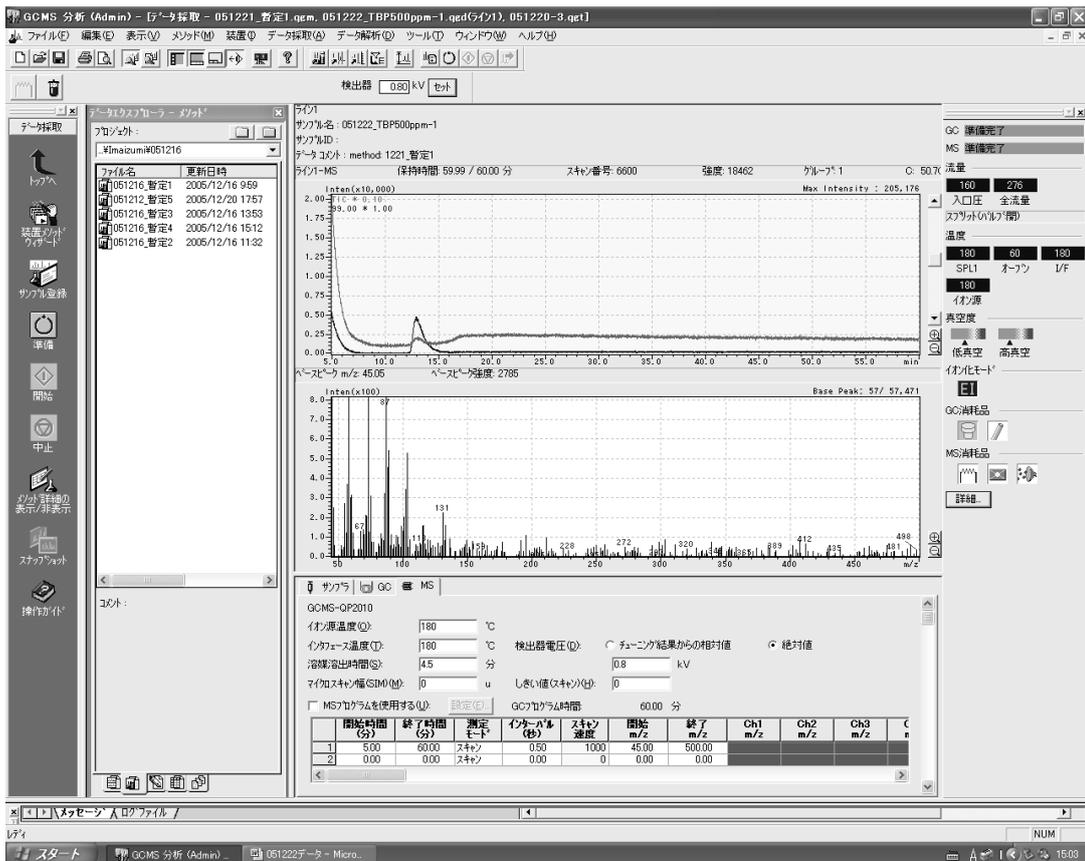



図-付 15　分析中画面

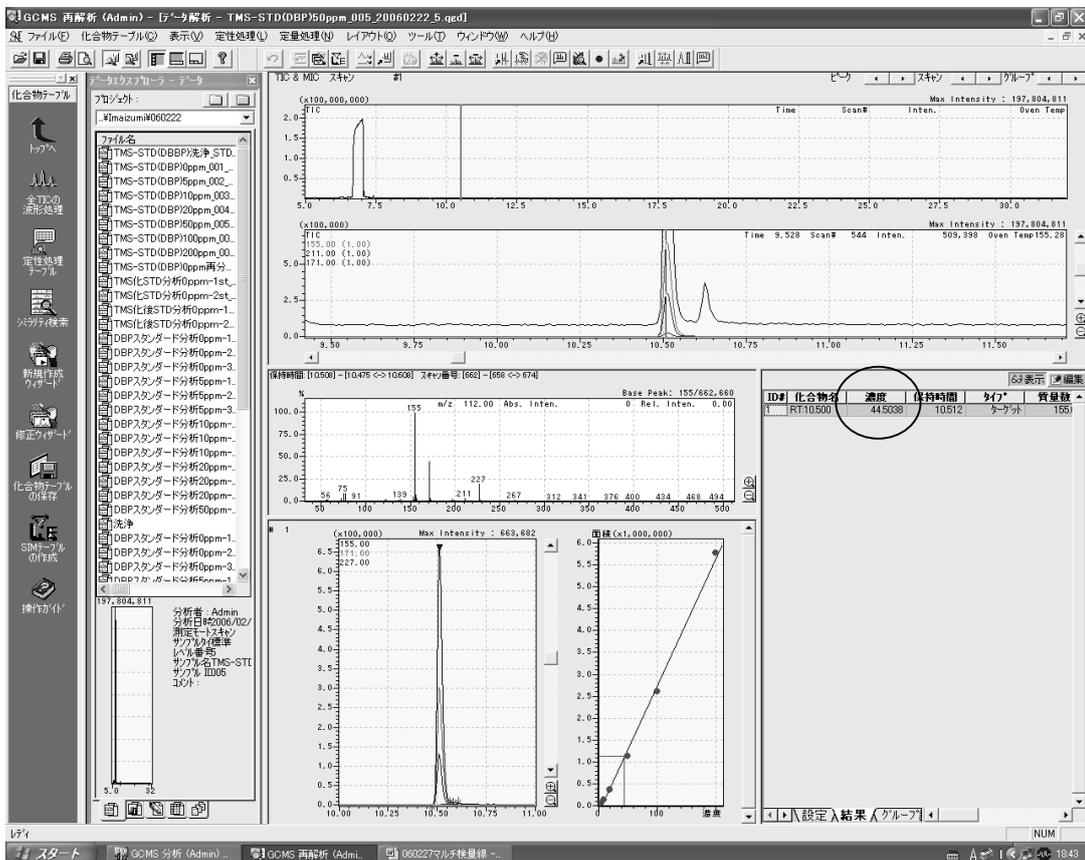



図-付 16　分析結果画面

図-付 17　バッチ処理ウィザード

	ﾊﾞｲｱﾙ番号	ｻﾝﾌﾟﾙ名	ｻﾝﾌﾟﾙ ID	ｻﾝﾌﾟﾙ ﾀｲﾌﾟ	解析の種類	ﾒｿｯﾄﾞﾌｧｲﾙ
1	1	ヘキサン洗浄-1	UNK-0001	0:未知	IT QT	13_決定(TMS用)2次式.qgm
2	1	ヘキサン洗浄-2	UNK-0002	0:未知	IT QT	13_決定(TMS用)2次式.qgm
3	2	10%TBP/nDD(TMS無し)	UNK-0003	0:未知	IT QT	13_決定(TMS用)2次式.qgm
4	3	10%TBP/nDD(TMS有り)	UNK-0004	0:未知	IT QT	13_決定(TMS用)2次式.qgm
5	4	30%TBP/nDD(TMS無し)	UNK-0005	0:未知	IT QT	13_決定(TMS用)2次式.qgm
6	5	30%TBP/nDD(TMS有り)	UNK-0007	0:未知	IT QT	13_決定(TMS用)2次式.qgm
7	6	50%TBP/nDD(TMS無し)	UNK-0008	0:未知	IT QT	13_決定(TMS用)2次式.qgm
8	7	50%TBP/nDD(TMS有り)	UNK-0009	0:未知	IT QT	13_決定(TMS用)2次式.qgm
9	8	100%TBP/nDD(TMS無し)	UNK-0010	0:未知	IT QT	13_決定(TMS用)2次式.qgm
10	9	100%TBP/nDD(TMS有り)	UNK-0011	0:未知	IT QT	13_決定(TMS用)2次式.qgm
11	1	ヘキサン洗浄-3	UNK-0012	0:未知	IT QT	13_決定(TMS用)2次式.qgm
12	1	ヘキサン洗浄-4	UNK-0013	0:未知	IT QT	13_決定(TMS用)2次式.qgm
13	10	10%TBP/nDD-DBP5ppm	UNK-0014	0:未知	IT QT	13_決定(TMS用)2次式.qgm
14	11	30%TBP/nDD-DBP5ppm	UNK-0015	0:未知	IT QT	13_決定(TMS用)2次式.qgm
15	12	50%TBP/nDD-DBP5ppm	UNK-0016	0:未知	IT QT	13_決定(TMS用)2次式.qgm
16	1	ヘキサン洗浄-5	UNK-0017	0:未知	IT QT	13_決定(TMS用)2次式.qgm
17	1	ヘキサン洗浄-6	UNK-0018	0:未知	IT QT	13_決定(TMS用)2次式.qgm

図-付 18　バッチテーブル登録終了画面

図-付 19　検量線作成モード

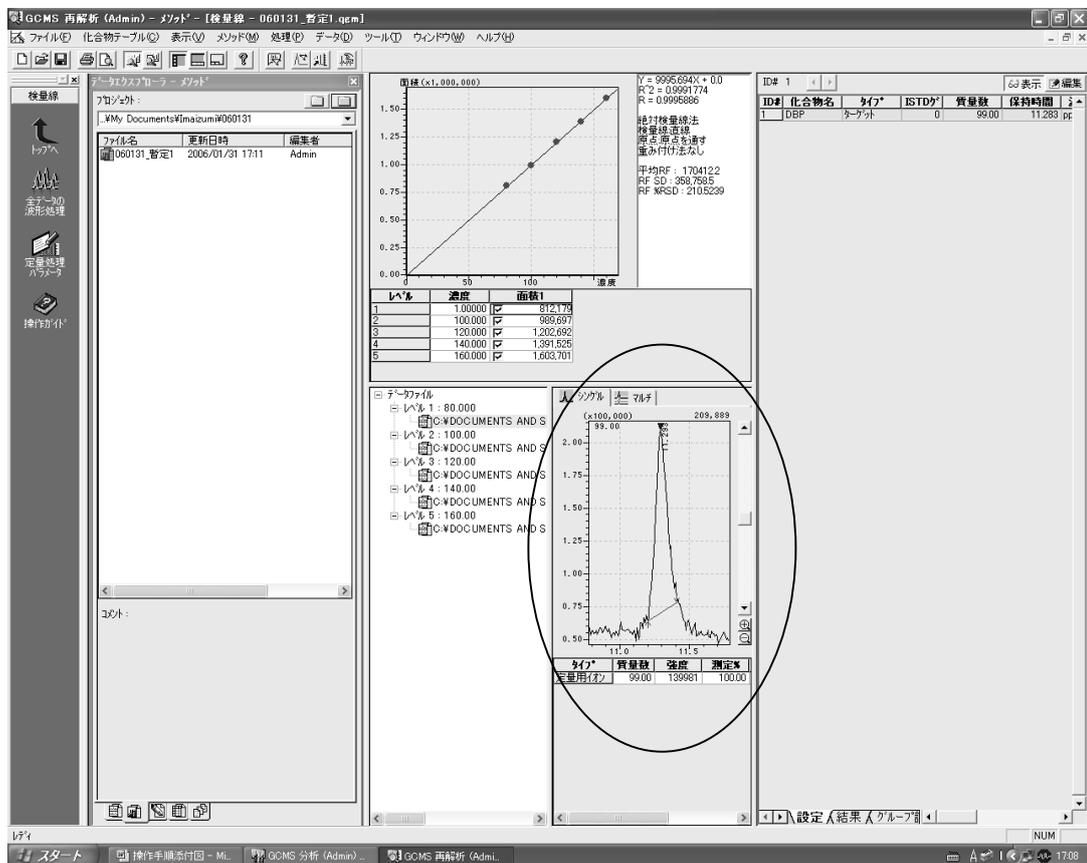



図-付 20　検量線設定データ（シングル検量線）

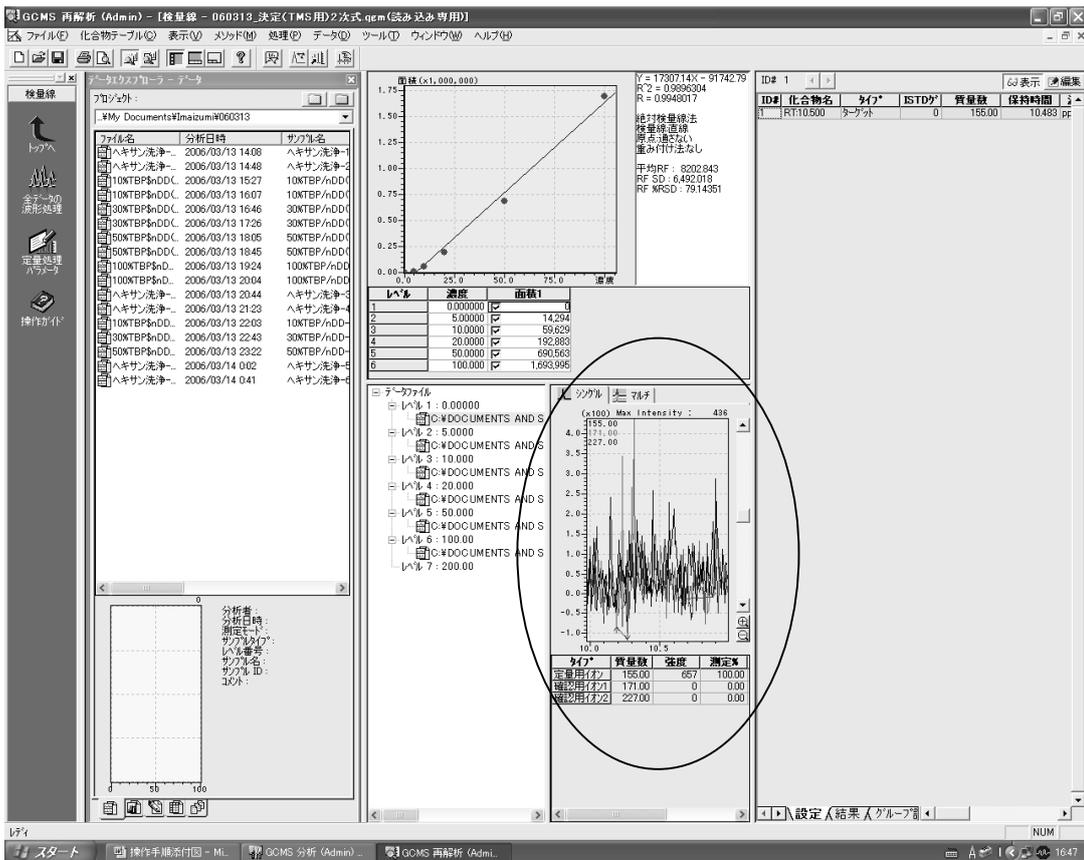



図-付 21　検量線設定データ（マルチ検量線）

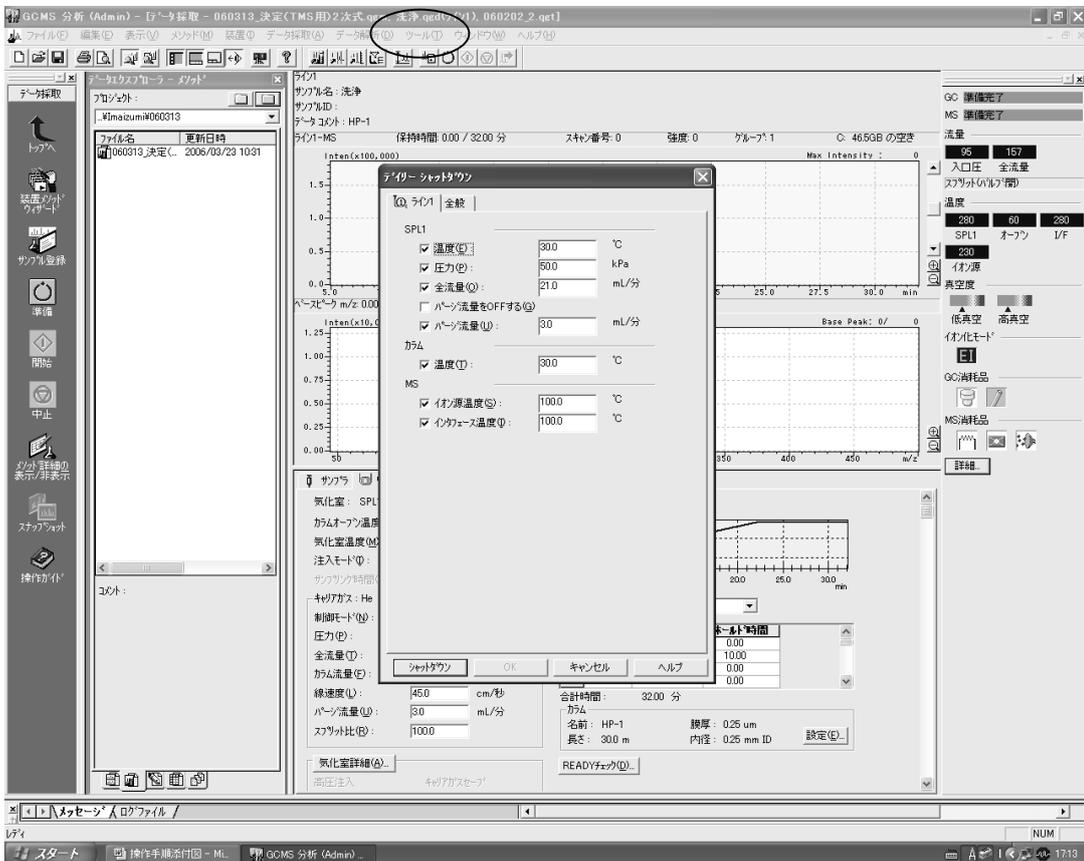



図-付 22　デイリーシャットダウン画面

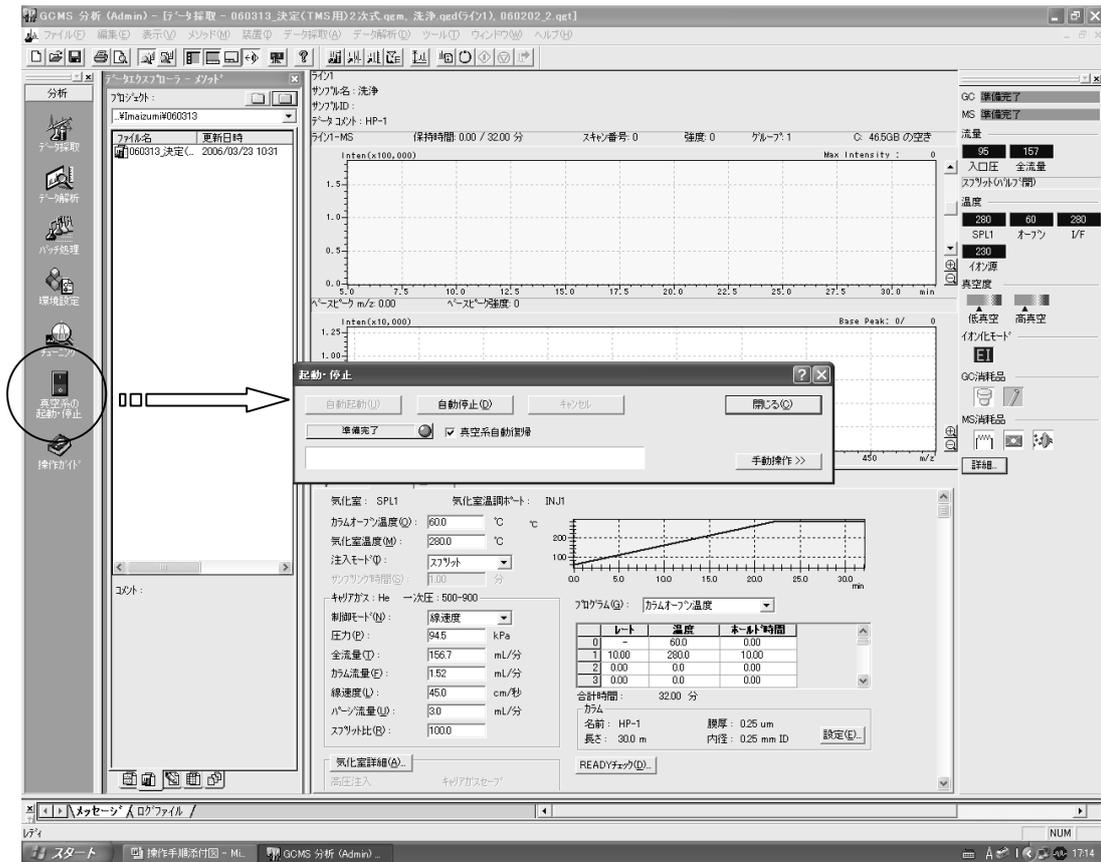



図-付 23　真空系の自動停止画面

国際単位系（SI）

表１．SI 基本単位

基本量	SI 基本単位	
	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd

表２．基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

組立量	SI 基本単位	
	名称	記号
面積	平方メートル	m^2
体積	立法メートル	m^3
速さ，速度	メートル毎秒	m/s
加速度	メートル毎秒毎秒	m/s^2
波数	毎メートル	m-1
密度（質量密度）	キログラム毎立法メートル	kg/m^3
質量体積（比体積）	立法メートル毎キログラム	m^3/kg
電流密度	アンペア毎平方メートル	A/m^2
磁界の強さ	アンペア毎メートル	A/m
（物質量の）濃度	モル毎立方メートル	mol/m^3
輝度	カンデラ毎平方メートル	cd/m^2
屈折率	（数の）1	1

表５．SI 接頭語

乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号
10^{24}	ヨタ	Y	10^{-1}	デシ	d
10^{21}	ゼタ	Z	10^{-2}	センチ	c
10^{18}	エクサ	E	10^{-3}	ミリ	m
10^{15}	ペタ	P	10^{-6}	マイクロ	μ
10^{12}	テラ	T	10^{-9}	ナノ	n
10^{9}	ギガ	G	10^{-12}	ピコ	p
10^{6}	メガ	M	10^{-15}	フェムト	f
10^{3}	キロ	k	10^{-18}	アト	a
10^{2}	ヘクト	h	10^{-21}	ゼプト	z
10^{1}	デカ	da	10^{-24}	ヨクト	y

表３．固有の名称とその独自の記号で表されるSI組立単位

組立量	SI 組立単位			
	名称	記号	他のSI単位による表し方	SI基本単位による表し方
平面角	ラジアン(a)	rad		$m \cdot m^{-1}=1$ (b)
立体角	ステラジアン(a)	sr(c)		$m^2 \cdot m^{-2}=1$ (b)
周波数	ヘルツ	Hz		s^{-1}
力	ニュートン	N		$m \cdot kg \cdot s^{-2}$
圧力，応力	パスカル	Pa	N/m^2	$m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-2}$
エネルギー，仕事，熱量	ジュール	J	N・m	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2}$
工率，放射束	ワット	W	J/s	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3}$
電荷，電気量	クーロン	C		s・A
電位差（電圧），起電力	ボルト	V	W/A	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-1}$
静電容量	ファラド	F	C/V	$m^{-2} \cdot kg^{-1} \cdot s^4 \cdot A^2$
電気抵抗	オーム	Ω	V/A	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-2}$
コンダクタンス	ジーメンス	S	A/V	$m^{-2} \cdot kg^{-1} \cdot s^3 \cdot A^2$
磁束	ウエーバ	Wb	V・s	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-1}$
磁束密度	テスラ	T	Wb/m^2	$kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-1}$
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-2}$
セルシウス温度	セルシウス度(d)	℃		K
光束	ルーメン	lm	cd・sr(c)	$m^2 \cdot m^{-2} \cdot cd=cd$
照度	ルクス	lx	lm/m^2	$m^2 \cdot m^{-4} \cdot cd=m^{-2} \cdot cd$
（放射性核種の）放射能	ベクレル	Bq		s^{-1}
吸収線量，質量エネルギー分与，カーマ	グレイ	Gy	J/kg	$m^2 \cdot s^{-2}$
線量当量，周辺線量当量，方向性線量当量，個人線量当量，組織線量当	シーベルト	Sv	J/kg	$m^2 \cdot s^{-2}$

(a) ラジアン及びステラジアンの使用は、同じ次元であっても異なった性質をもった量を区別するときの組立単位の表し方として利点がある。組立単位を形作るときのいくつかの用例は表４に示されている。
(b) 実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号“１”は明示されない。
(c) 測光学では、ステラジアンの名称と記号srを単位の表し方の中にそのまま維持している。
(d) この単位は、例としてミリセルシウス度m℃のようにSI接頭語を伴って用いても良い。

表４．単位の中に固有の名称とその独自の記号を含むSI組立単位の例

組立量	SI 組立単位		
	名称	記号	SI 基本単位による表し方
粘度	パスカル秒	Pa・s	$m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-1}$
力のモーメント	ニュートンメートル	N・m	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2}$
表面張力	ニュートン毎メートル	N/m	$kg \cdot s^{-2}$
角速度	ラジアン毎秒	rad/s	$m \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}=s^{-1}$
角加速度	ラジアン毎平方秒	rad/s^2	$m \cdot m^{-1} \cdot s^{-2}=s^{-2}$
熱流密度，放射照度	ワット毎平方メートル	W/m^2	$kg \cdot s^{-3}$
熱容量，エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$
質量熱容量（比熱容量），質量エントロピー	ジュール毎キログラム毎ケルビン	J/(kg・K)	$m^2 \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$
質量エネルギー（比エネルギー）	ジュール毎キログラム	J/kg	$m^2 \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$
熱伝導率	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m・K)	$m \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot K^{-1}$
体積エネルギー	ジュール毎立方メートル	J/m^3	$m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-2}$
電界の強さ	ボルト毎メートル	V/m	$m \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-1}$
体積電荷	クーロン毎立方メートル	C/m^3	$m^{-3} \cdot s \cdot A$
電気変位	クーロン毎平方メートル	C/m^2	$m^{-2} \cdot s \cdot A$
誘電率	ファラド毎メートル	F/m	$m^{-3} \cdot kg^{-1} \cdot s^4 \cdot A^2$
透磁率	ヘンリー毎メートル	H/m	$m \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-2}$
モルエネルギー	ジュール毎モル	J/mol	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot mol^{-1}$
モルエントロピー，モル熱容量	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol・K)	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
照射線量（Ｘ線及びγ線）	クーロン毎キログラム	C/kg	$kg^{-1} \cdot s \cdot A$
吸収線量率	グレイ毎秒	Gy/s	$m^2 \cdot s^{-3}$
放射強度	ワット毎ステラジアン	W/sr	$m^4 \cdot m^{-2} \cdot kg \cdot s^{-3}=m^2 \cdot kg \cdot s^{-3}$
放射輝度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	$W/(m^2 \cdot sr)$	$m^2 \cdot m^{-2} \cdot kg \cdot s^{-3}=kg \cdot s^{-3}$

表６．国際単位系と併用されるが国際単位系に属さない単位

名称	記号	SI 単位による値
分	min	1 min=60s
時	h	1h =60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86400 s
度	°	1°=(π/180) rad
分	’	1’=(1/60)°=(π/10800) rad
秒	”	1”=(1/60)’=(π/648000) rad
リットル	l、L	$1l=1\ dm^3=10^{-3}m^3$
トン	t	$1t=10^3$ kg
ネーパ	Np	1Np=1
ベル	B	1B=(1/2)ln10(Np)

表７．国際単位系と併用されこれに属さない単位でSI単位で表される数値が実験的に得られるもの

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
電子ボルト	eV	$1eV=1.60217733(49)\times10^{-19}J$
統一原子質量単位	u	$1u=1.6605402(10)\times10^{-27}kg$
天文単位	ua	$1ua=1.49597870691(30)\times10^{11}m$

表８．国際単位系に属さないが国際単位系と併用されるその他の単位

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
海里		1海里=1852m
ノット		1ノット=1海里毎時=(1852/3600)m/s
アール	a	$1 a=1\ dam^2=10^2m^2$
ヘクタール	ha	$1 ha=1\ hm^2=10^4m^2$
バール	bar	$1 bar=0.1MPa=100kPa=1000hPa=10^5Pa$
オングストローム	Å	1 Å$=0.1nm=10^{-10}m$
バーン	b	$1 b=100fm^2=10^{-28}m^2$

表９．固有の名称を含むCGS組立単位

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
エルグ	erg	$1\ erg=10^{-7}\ J$
ダイン	dyn	$1\ dyn=10^{-5}N$
ポアズ	P	$1\ P=1\ dyn \cdot s/cm^2=0.1Pa \cdot s$
ストークス	St	$1\ St=1cm^2/s=10^{-4}m^2/s$
ガウス	G	1 G ^10^{-4}T
エルステッド	Oe	1 Oe ^(1000/4π)A/m
マクスウェル	Mx	1 Mx ^10^{-8}Wb
スチルブ	sb	$1\ sb=1cd/cm^2=10^4cd/m^2$
ホト	ph	$1\ ph=10^4lx$
ガル	Gal	$1\ Gal=1cm/s^2=10^{-2}m/s^2$

表10．国際単位に属さないその他の単位の例

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
キュリー	Ci	$1\ Ci=3.7\times10^{10}Bq$
レントゲン	R	$1\ R = 2.58\times10^{-4}C/kg$
ラド	rad	$1\ rad=1cGy=10^{-2}Gy$
レム	rem	$1\ rem=1\ cSv=10^{-2}Sv$
X線単位		$1X\ unit=1.002\times10^{-4}nm$
ガンマ	γ	$1γ=1\ nT=10^{-9}T$
ジャンスキー	Jy	$1\ Jy=10^{-26}W \cdot m^{-2} \cdot Hz^{-1}$
フェルミ		$1\ fermi=1\ fm=10^{-15}m$
メートル系カラット		$1\ metric\ carat = 200\ mg = 2\times10^{-4}kg$
トル	Torr	1 Torr = (101 325/760) Pa
標準大気圧	atm	1 atm = 101 325 Pa
カロリー	cal	
ミクロン	μ	$1\ μ=1μm=10^{-6}m$

（第７版，1998年改訂）